JAN 5 1932

NEUE FOLGE · BAND 132 · HEFT 8 bis 10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER†
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Heidelberg

R. Stollé und E. Gaertner: Über Amino-1-amino-5-tetrazole und Amino-1-hydrazino-5-tetrazol 209

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Hans Th. Bucherer und Max Rauch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen 14. Mitteilung: Über Umlagerungen von Azofarbstoffen, insbesondere über die Umwandlung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe 227

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Hans Th. Bucherer und Fritz Hanusch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 15. Mitteilung: Über den Mechanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Naphthocarbazolchinone) 274

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Hans Th. Bucherer und Mosuke Hayashi: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 16. Mitteilung: Über Carbazole und Carbazolchinone (Küpenfarbstoffe der α-Naphthochinonreihe) 302

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium
zu Heidelberg

Über Amino-1-amino-5-tetrazole und Amino-1-hydrazino-5-tetrazol[1])

Von **R. Stollé** und **E. Gaertner**

(Eingegangen am 26. Oktober 1931)

Die Untersuchung der Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an die bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Thiosemicarbazide und Thiocarbo-hydrazide als Zwischenprodukt zu erwartenden Carbodiimidabkömmlinge wurde im Anschluß an die Versuche von R. Stollé[2]) unternommen.

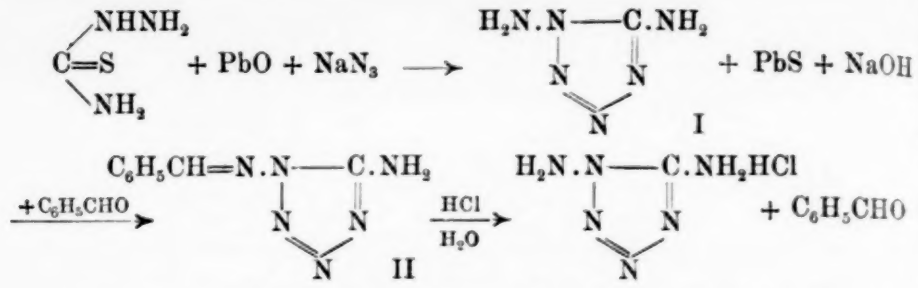
Wenn die Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf die genannten Verbindungen in äthylalkoholischer Lösung bzw. Aufschlämmung des zu niedrigen Siedepunktes des Äthylalkohols wegen nicht erfolgte, wurde Amylalkohol bzw. Amyläther angewandt. Versagt das Gemisch von Bleioxyd und Natriumazid, so kann die Verwendung von Bleiazid zum Ziel führen. Das Durchleiten von Kohlendioxyd ist in vielen Fällen von wesentlichem Einfluß, besonders auf die Höhe der Ausbeute, wohl infolge der Neutralisation des gebildeten Natriumhydroxyds und Erhöhung der Menge freier Stickstoffwasserstoffsäure. So gingen in einer Anzahl von ähnlichen Versuchen, wenn statt Kohlendioxyd Wasserstoff durchgeleitet wurde, die Ausbeuten bis auf ein Zehntel zurück.

Thiosemicarbazid geht bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid in Amino-1-amino-5-tetrazol (I) über,

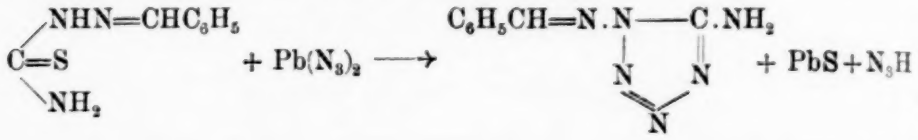
---

[1]) Vgl. E. Gaertner, Inaug.-Diss. Heidelberg, Juni 1924.

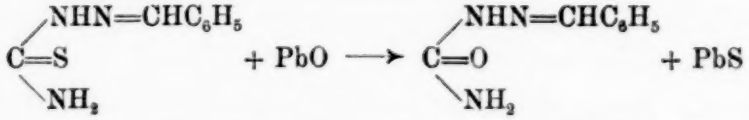
[2]) „Über die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Carbodiimid-Abkömmlinge, Ber. **55**, 1289 (1922).



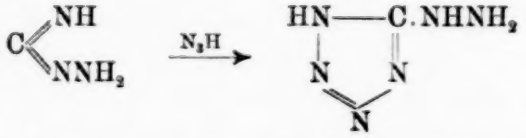
Die Benzylidenverbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Bleiazid auf Benzylidenthiosemicarbazid.



Benzylidenthiosemicarbazid liefert, wenn statt Bleiazid ein Gemisch von Bleioxyd und Natriumazid in Anwendung kam, statt des erwarteten Tetrazols, unter Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff Benzalsemicarbazid.

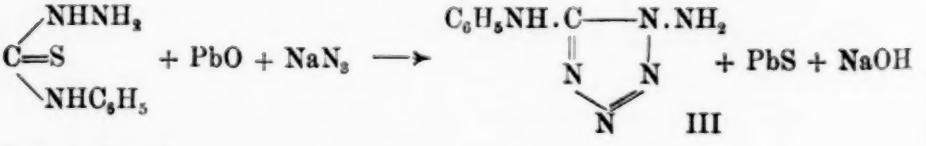


Amino-1-amino-5-tetrazol unterscheidet sich durch mangelnde Reduktionswirkung von dem Thieleschen Tetrazylhydrazin[1]), so daß eine Anlagerung von N_3H im Sinne der Gleichung



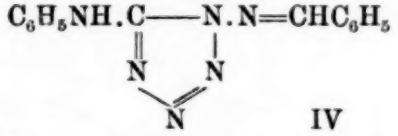
nicht stattgefunden hat. Auch sind die Benzylidenverbindungen verschieden.

An das aus Phenyl-4-thiosemicarbazid entstehende Carbodiimidderivat lagert sich N_3H zu Amido-1-anilino-5-tetrazol (III) an



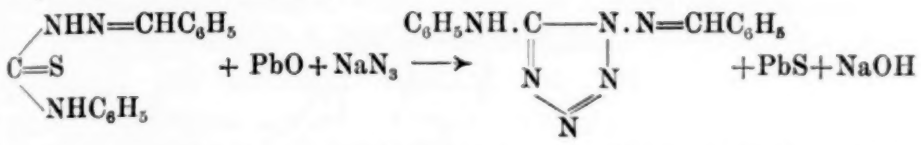
[1]) Ann. Chem. **273**, 157 (1893).

das als N-Aminoverbindung die Eigenschaft zeigt, sich leicht mit Benzaldehyd zu kondensieren.



IV

Die gleiche Benzylidenverbindung entsteht auch beim Verrühren von Benzyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid mit Bleioxyd und Natriumazid,



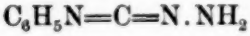
wie andererseits bei der Abspaltung von Benzaldehyd wieder Amino-1-anilino-5-tetrazol zurückgewonnen wurde. Dieses entsteht auch unmittelbar aus Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid, indem im Verlauf der Reaktion Aceton abgespalten wird.

Mit diesem Ergebnis steht in Einklang, daß das Acetonkondensationsprodukt des Amino-1-anilino-5-tetrazols (V) nur durch längeres Erhitzen von Amino-1-anilino-5-tetrazol mit Aceton unter Druck erhalten werden konnte,

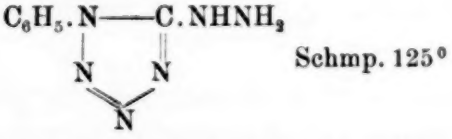
V

und dieses andererseits schon in der Kälte von verdünnten Mineralsäuren gespalten wird.

Daß Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an das als Zwischenkörper anzunehmende Carbodiimidderivat



nicht unter Bildung von Phenyl-1-hydrazido-5-tetrazol[1]) stattgefunden hat

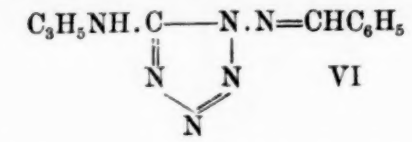


Schmp. 125°

zeigt die fehlende Reduktionswirkung und der Schmp. 210°.

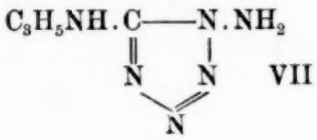
[1]) Vgl. H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol", Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

Aus Benzyliden-allyl-4-thiosemicarbazid wurden entsprechend Benzylidenamino-1-allylamino-5-tetrazol (VI)



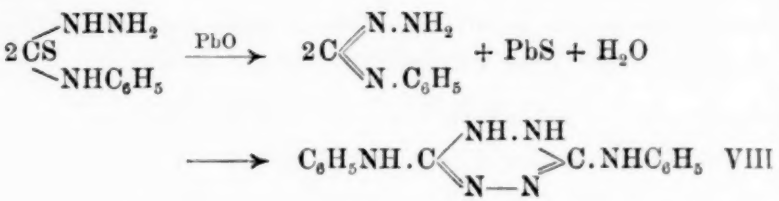
VI

und durch Abspaltung von Benzaldehyd oder auch unmittelbar aus Allyl-4-thiosemicarbazid Amino-1-allylamino-5-tetrazol (VII) gewonnen.



VII

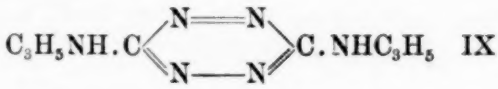
Phenyl-4-thiosemicarbazid liefert bei der Behandlung mit Bleioxyd und Natriumazid neben Amino-1-anilino-5-tetrazol Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 (VIII), wobei Natriumazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure also nicht mitgewirkt hat.



VIII

Das gleiche Tetrazindihydrid entsteht auch aus Thiocarbohydrazid mit Bleioxyd ohne Zusatz von Natriumazid.

Bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf Allyl-4-thiosemicarbazid wurde entsprechend als Nebenprodukt das in glänzend roten Schuppen krystallisierende Di-allylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 (IX)



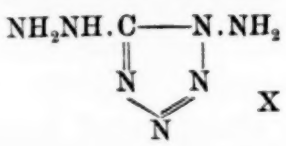
IX

gewonnen, indem wohl Luftsauerstoff die Oxydation des zunächst entstandenen Dihydrotetrazins verursacht hat.

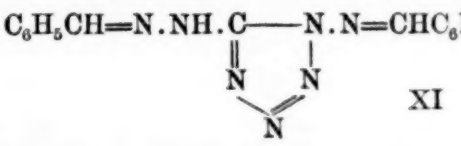
Die alkoholische Lösung von Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 wird nach Zusatz von Natriumäthylatlösung blau, dann rot und endlich violett gefärbt, offenbar unter Ein-

wirkung des Luftsauerstoffs, denn bei Ausschluß desselben tritt kein Färbung ein.

Thiocarbohydrazid liefert bei der Behandlung mit Bleioxyd und Natriumazid Amino-1-hydrazino-5-tetrazol (X)

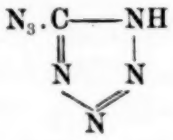


X

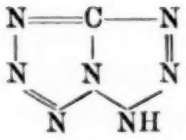


XI ,

Dibenzylidenthiocarbohydrazid unter den gleichen Bedingungen Dibenzyliden-amino-1-hydrazino-5-tetrazol (XI), durch dessen Spaltung das Amino-1-hydrazino-5-tetrazol rein erhalten wird. Letzteres liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure einen beim Erhitzen außerordentlich lebhaft explodierenden Körper, der wohl, indem neben der Diazotierung der Hydrazinogruppe Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff statthat, mit dem von Thiele[1]) beschriebenen Tetrazylazid identisch ist.

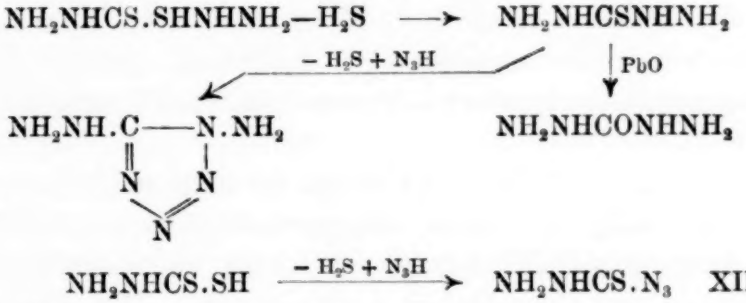


bzw.



[2])

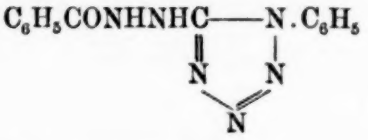
Amino-1-hydrazino-5-tetrazol (X) wurde auch neben Thiocarbohydrazid, Carbohydrazid und Thiocarbazinsäureazid (XII) bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid im Kohlensäurestrom auf dithiocarbazinsaures Hydrazin erhalten; diese Verbindungen wurden alle in Form ihrer Benzylidenverbindungen herausgearbeitet. Ihre Bildung erklärt sich wohl im Sinne der Gleichungen



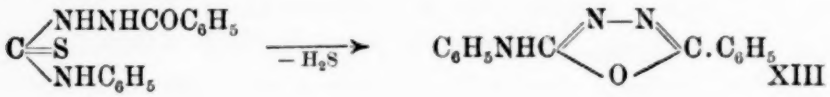
XII

[1]) Ann. Chem. **287**, 238 (1895).
[2]) Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1451.

Bei dem Versuch, Benzoyl-1-phenyl-4-thiosemicarbazid durch Verrühren mit Bleioxyd und Natriumazid in einen der entsprechenden Tetrazolabkömmlinge



überzuführen, wurde unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,2,3,4 (XIII) erhalten, das auch unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Natriumazid, entsteht.



Versuchsteil

Benzalamino-1-amino-5-tetrazol (II)

18 g (200 MM) Thiosemicarbazid[1]) wurden mit 100 g Bleioxyd und 26 g (400 MM) Natriumazid in 500 ccm siedendem Alkohol im Kohlensäurestrom 8 Stunden lang verrührt. Die heiß filtrierte Lösung wurde eingedunstet, wobei ein in Wasser und Alkohol spielend leicht löslicher Rückstand verbleibt. Die wäßrige Lösung wurde nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die sich abscheidenden Flocken stellen aus Alkohol umkrystallisiert feine Nädelchen dar, die bei 210° schmelzen (unter lebhafter Gasentwicklung).

1,310 mg Subst.: 0,501 ccm N (18°, 759 mm).

$C_8H_8N_6$ Ber. N 44,68 Gef. N 44,81

Inwieweit die ungenügenden Ausbeuten auf die Bildung von Aminoguanazol zurückzuführen sind, bleibt noch zu untersuchen.

Benzalamino-1-amino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Beim Kochen mit Natronlauge oder konz. Salzsäure tritt unter Abspaltung von Benzaldehyd Auflösung ein. Die alkoholische

[1]) Ber. 29, 2501 (1896).

Lösung von Benzalamino-1-amino-5-tetrazol gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, erst nach Zusatz von alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag.

Benzalamino-1-amino-5-tetrazol entsteht andererseits, wenn auch in schlechter Ausbeute, beim Verrühren von Benzalthiosemicarbazid[1]) mit Bleiazid in siedendem Amylalkohol. Kommt statt Bleiazid Bleioxyd und Natriumazid zur Verwendung, so entsteht unter Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff Benzalsemicarbazid.

Die Löslichkeit des Benzalamino-1-amino-5-tetrazols wird in alkoholischer Aufschlämmung durch Zusatz von Natriumäthylat, wobei Gelbfärbung eintritt, wesentlich erhöht. Letztere verschwindet auf Zusatz von Wasser und das Tetrazol fällt bei längerem Stehen vollständig wieder aus.

Amino-1-amino-5-tetrazol-hydrochlorid (I)

5 g Benzalamino-1-amino-5-tetrazol wurden nach Übergießen mit 25 ccm 10 prozent. Salzsäure etwa 20 Minuten mit Wasserdampf behandelt, wobei die Abspaltung von Benzaldehyd sehr rasch vor sich ging. Der beim Eindunsten der klaren Lösung im Vakuum verbleibende, schwach gelb gefärbte Rückstand lieferte, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, Krystalle des Hydrochlorids vom Schmp. 176°, die, in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalamino-1-amino-5-tetrazol zurücklieferten. Die Ausbeute an reinem, salzsaurem Salz war nicht quantitativ, so daß bei der Spaltung des Benzalamino-1-amino-5-tetrazols ein Teil Zersetzung erlitten zu haben scheint.

Amino-1-amino-5-tetrazol-hydrochlorid ist sehr leicht in Wasser, nicht in Äther, leicht in Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reagiert deutlich sauer und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch auf Zusatz von Natronlauge in der Hitze nur langsam; sie gibt mit Nesslers Reagens einen weißen Niederschlag und zeigt mit Pergrelonlösung unter Gasentwicklung Dunkelgelbfärbung, wohl unter Bildung einer Azoverbindung.

[1]) Ber. 35, 2603 (1902).

Andererseits liefert die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit eine Diazoniumlösung die (wohl nach vorausgegangenem Ersatz der Amino-1-gruppe durch Wasserstoff) mit β-Naphthollösung sofort Tiefrotfärbung zeigt, die wohl der bei Verwendung einer Tetrazoldiazoniumlösung entstehenden entspricht.

Amino-1-anilino-5-tetrazol (III)

16,7 g (100 MM) Phenyl-4-thiosemicarbazid[1]) wurden mit 100 g Bleioxyd und 13 g (200 MM) Natriumazid 4 Stunden im Kohlensäurestrom in siedendem Alkohol verrührt; die Bildung von Bleisulfid unter Schwarzfärbung der alkoholischen Aufschlämmung trat sehr bald ein. Das rotgefärbte, deutlich nach Carbylamin riechende Filtrat schied nach dem Einengen Krystalle ab, die zur Entfernung nicht in Reaktion getretenen Natriumazids mit Wasser gewaschen und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Glänzende Schuppen und Blättchen, die bei 210° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

4,380 mg Subst.: 7,720 mg CO_2, 1,765 mg H_2O. — 0,1104 g Subst.: 46 ccm N (15°, 749 mm).

$C_7H_8N_6$	Ber.	C 47,70	H 4,57	N 47,78
	Gef.	„ 48,08	„ 4,51	„ 47,85

Amino-1-anilino-5-tetrazol ist schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser, wenig in Äther, Benzol und Chloroform, in der Hitze in verdünnten Säuren, nicht in Alkalien löslich.

Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch in der Hitze nicht, auf Zusatz von Natronlauge nach und nach, reduziert. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von wenig alkoholischen Ammoniak einen Niederschlag, der im Überschuß des letzteren löslich ist.

Die rotgefärbten alkoholischen Mutterlaugen wurden auf Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 verarbeitet.

Amino-1-anilino-5-tetrazol wurde anderseits aus Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid und Benzal-1-phenyl-4-thiosemicarbazid dargestellt.

---

[1]) Ber. 27, 615 (1894).

Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid[1]) (V)

33,4 g (200 MM) Phenyl-4-thiosemicarbazid wurden mit 11,6 g (200 MM) Aceton übergossen und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach und nach wurde noch wenig Aceton zugegeben, bis gerade Lösung des Phenyl-4-thiosemicarbazids eingetreten war. Beim Erkalten krystallisierte Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid in glänzend weißen, groben Krystallen aus, die bei 130° schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,2253 g Subst.: 41,5 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{10}H_{13}N_3S$ Ber. N 20,30 Gef. N 20,25

Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol und Aceton löslich. Starke Salzsäure spaltet beim Kochen Aceton ab.

20,7 g (200 MM) Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid wurden mit 13,0 (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd in 600 ccm siedendem Alkohol im Kohlensäurestrom 3 Stunden verrührt. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung bestand der Rückstand nicht aus dem erwarteten Isopropylidenamino-1-anilino-5-tetrazol, sondern aus Amino-1-anilino-5-tetrazol, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war und durch den Schmp. (210°), auch den einer Mischprobe gekennzeichnet wurde. Es hatte also während der Reaktion Abspaltung von Aceton stattgehabt.

Isopropylidenamino-1-anilino-5-tetrazol (V)

wurde durch längeres Erhitzen von Amino-1-anilino-5-tetrazol in Acetonlösung im Autoklaven auf 100° gewonnen. Aus der eingeengten Lösung krystallisieren grobe gelblich-weiße Krystalle, die am Licht etwas nachdunkeln und bei 136° schmelzen.

4,260 mg Subst.: 8,660 mg CO_2, 2,095 mg H_2O. — 1,290 mg Subst.: 0,426 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{10}H_{12}N_6$	Ber. C 55,52	H 5,60	N 38,88
	Gef. „ 55,46	„ 5,50	„ 38,93

[1]) Dasselbe ist später auch von Prafulla Kumar Bose, Chem. Zentralbl. **1926** I, S. 1198, Herbert William Stephan u. Forsyth James Wilson, Chem. Zentralbl. **1927** I, S. 280, William Baird, Robert Buns u. Forsyth James Wilson, Chem. Zentralbl. **1928** I, S. 38 dargestellt worden.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in Alkohol und Aceton löslich.

Benzalamino-1-anilino-5-tetrazol (IV)

26 g (100 MM) Benzal-1-phenyl-4-thiosemicarbazid[1]) wurden mit 13 g (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd in 500 ccm siedendem Alkohol 12 Stunden unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt. Aus dem heißem, rotgefärbten Filtrat schieden sich beim Erkalten — weitere Mengen beim Einengen — Nädelchen und Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 216° schmelzen.

0,2046 g Subst.: 0,4788 g CO_2, 0,0864 g H_2O. — 0,1824 g Subst.: 51,5 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{14}H_{12}N_6$	Ber. C 63,60	H 4,60	N 31,60
	Gef. „ 63,84	„ 4,72	„ 31,84

Benzalamino-1-anilino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich.

15 g Benzalamino-1-anilino-5-tetrazol wurden mit 500 ccm 20 prozent. Salzsäure übergossen und dann eine halbe Stunde mit strömendem Wasserdampf behandelt. Die Menge des übergehenden Benzaldehyds wurde quantitativ bestimmt und stimmte mit der berechneten überein. Die im Kolben zurückbleibende, völlig klare Lösung wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Nach dem Erkalten krystallisierte Amino-1-anilino-5-tetrazol aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210° schmilzt.

Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 (VIII)

Der bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf Phenyl-4-thiosemicarbazid neben Amino-1-anilino-5-tetrazol entstehende Tetrazinabkömmling wurde, nachdem ersteres aus der vom Bleisulfid abfiltrierten roten alkoholischen Lösung möglichst abgetrennt worden war, so gewonnen, daß der beim Eindampfen verbleibende Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die von der rotgefärbten ätherischen Schicht abgetrennte wäßrige Aufschlämmung wurde

[1]) Ber. 27, 615 (1894).

dann zum Sieden erhitzt und heiß filtriert, wobei beigemengtes Amino-1-anilino-5-tetrazol in Lösung ging und durch wiederholtes Ausziehen des Filterrückstandes mit heißem Wasser vollständig entfernt werden konnte. Der ungelöst bleibende Anteil krystallisierte aus viel Alkohol in kleinen weißen Nädelchen, die bei 275° unter Gasentwicklung schmelzen.

2,1405 g Subst.: 0,5811 ccm N (15°, 751 mm). — 3,970 mg Subst.: 9,130 g CO_2, 1,830 g H_2O.

$C_{14}H_{14}N_6$	Ber. C 63,13	H 5,30	N 31,50
	Gef. „ 62,74	„ 5,15	„ 31,80

Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 ist nicht in Wasser, verdünnten Säuren und Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von alkoholischer Natriumäthylatlösung unter Einwirkung des Luftsauerstoffs schnell hellblau, dann indigoblau und beim Stehen an der Luft über blau- und rotviolett zuletzt karmoisinrot. Eine Probe des Dihydrids, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gibt auf Zusatz von Chlorkalklösung eine violett-rote Färbung. Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 liefert, in wäßrig-alkoholischer Salzsäure heiß gelöst, beim Erkalten ein Hydrochlorid in glänzenden weißen Krystallen, die bei 150° zu schrumpfen beginnen und bei 172° unter Gasentwicklung schmelzen. Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 wurde auch beim Verrühren von Phenyl-5-thiosemicarbazid mit Bleioxyd ohne Zusatz von Natriumazid erhalten.

Benzylidenamino-1-allylamino-5-tetrazol (VI)

16,4 g (75 MM) Benzyliden-1-allyl-4-thiosemicarbazid[1]) wurden mit 10 g (150 MM) Natriumazid und 70 g Bleioxyd in 500 ccm siedendem Alkohol 10 Stunden im Kohlensäurestrom verrührt. Ganz allmählich trat Schwarzfärbung der Aufschlämmung unter Bildung von Schwefelblei ein. Die abfiltrierte Lösung sah gelb aus und roch stark nach Carbylamin. Das Filtrat wurde eingeengt und schied beim Erkalten glänzende Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117° schmelzen.

[1]) Chem. Zentralbl. 1927 II, S. 428.

0,1085 g Subst.: 0,2292 g CO_2, 0,0482 g H_2O. — 0,2071 g Subst.: 66,5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{11}H_{12}N_6$	Ber. C 57,90	H 5,30	N 36,80
	Gef. „ 57,64	„ 4,97	„ 36,46

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Der Benzaldehydrest wird durch Kochen mit konz. Salzsäure abgespalten.

Amino-1-allylamino-5-tetrazol (VII)

13 g (100 MM) Allyl-4-thiosemicarbazid wurden mit 13 g (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd in 500 ccm siedendem Alkohol 5 Stunden im Kohlensäurestrom verrührt. Das stark nach Carbylamin riechende, braunrot gefärbte Filtrat wurde zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther behandelt, wobei letzterer das weiterhin beschriebene Di-allylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 aufnahm. Der nach den Eindampfen der wäßrigen Schicht verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt. Aus der beim Eindunsten der alkoholischen Auszüge verbleibenden schmierigen Masse konnten durch Behandeln mit viel Benzol hellgelbe verästelte Nädelchen in schlechter Ausbeute herausgearbeitet werden, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein waren und bei 94° schmelzen.

Die schwach angesäuerte wäßrige Lösung lieferte mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, Benzylidenamino-1-allylamino-5-tetrazol. Amino-1-allylamino-5-tetrazol ist leicht in Wasser, wenig in Äther, leicht auch in der Kälte in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung eine Trübung, auf Zusatz von wenig alkoholischem Ammoniak dann einen käsigen Niederschlag, der im Überschuß des letzteren löslich ist.

Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht.

Diallylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 (IX)

Die bei der Darstellung von Amino-1-allylamino-5-tetrazol erhaltene, stark rot gefärbte ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen braunroten schmierigen Rückstand, aus dem durch Auskochen mit Wasser glänzende rote, schuppenförmige

Krystalle gewonnen werden konnten, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert, bei **118°** schmelzen.

3,870 mg Subst.: 7,185 mg CO_2, 2,270 mg H_2O. — 0,0922 g Subst.: 36,75 ccm N (25°, 750 mm).

$C_8H_{12}N_6$	Ber. C 49,97	H 6,29	N 43,74
	Gef. „ 50,65	„ 6,56	„ 43,65

Diallylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 ist wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Äther und Alkohol löslich. Die wäßrige Aufschlämmung wird durch Hyposulfitlösung sofort entfärbt.

Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol (XI)

Amino-1-hydrazino-5-tetrazol wurde beim Verrühren von Thiocarbohydrazid mit Bleioxyd und Natriumazid in alkoholischer Aufschlämmung in der Hitze gewonnen. Seiner Leichtlöslichkeit wegen konnte es zunächst nicht als solches, sondern nur in Form seiner Benzylidenverbindung herausgearbeitet werden.

10,6 g (100 MM) Thiocarbohydrazid wurden mit 13 g Natriumazid (200 MM) und 100 g Bleioxyd in 600 ccm siedendem Alkohol 16 Stunden im Kohlensäurestrom verrührt. Die Schwarzfärbung der Aufschlämmung unter Entschwefelung des Thiocarbohydrazids ging nur sehr langsam vor sich. Die abfiltrierte rote[1]) Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in verdünnter Salzsäure lieferte beim Schütteln mit Benzaldehyd gelbe Flocken, die aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert, Nädelchen und Blättchen darstellen, die bei 225° schmelzen (unter lebhafter Gasentwicklung).

3,660 mg Subst.: 8,300 mg CO_2, 1,390 mg H_2O. — 1,710 mg Subst.: 0,490 ccm N (14,5°, 745 mm).

$C_{15}H_{13}N_7$	Ber. C 61,85	H 4,50	N 33,68
	Gef. „ 61,85	„ 4,25	„ 33,75

Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol ist nicht in Wasser und Äther, ziemlich schwer in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich. Natriumäthylatlösung löst die in Alkohol aufgeschlämmte Verbindung mit orangegelber Farbe auf. Die

[1]) Vielleicht von der Bildung eines noch näher zu untersuchenden Tetrazinabkömmlings als Nebenprodukt herrührend.

Einwirkung von Bleiazid oder eines Gemisches von Bleioxyd und Natriumazid in amylalkoholischer Lösung — in Äthylalkohol gelang eine Umsetzung nicht — auf Dibenzal-thiocarbohydrazid[1]) führte zu einem gelben amorphen Körper, der sich beim Erkalten des amylalkoholischen Filtrats abschied, anscheinend eine Molekülverbindung oder ein Bleisalz des Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazols darstellt und letzteres nur in schlechter Ausbeute nach Zerlegung mit Salzsäure im Wasserdampfstrom und Ausschütteln des Filtrats mit Benzaldehyd liefert.

Das zur Verwendung kommende Thiocarbohydrazid wurde nach einem bislang nicht veröffentlichten Verfahren von G. Ehrhart dargestellt.

Die Lösung von 33 g (200 MM) Xanthogen-saurem Kalium in heißem Alkohol wurde langsam unter Schütteln mit 20 g (400 MM) Hydrazinhydrat versetzt, dann am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht. Das bei starkem Abkühlen sich abscheidende Thiocarbohydrazid war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein (Schmp. 169°).

Amino-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid (X)

10 g (35 MM) Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol wurden nach Übergießen mit 100 ccm 20 prozent. Salzsäure so lange im Wasserdampfstrom erhitzt, bis kein Benzaldehyd mehr überging. Die klare Lösung wurde im Vakuum völlig eingedunstet. Der braune krystallinische Rückstand wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in Hydrazinchlorhydrat und das leicht lösliche Tetrazolhydrochlorid zerlegt. Letzteres stellt leicht gelb gefärbte spröde Krystalle dar, die sich bei 171° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen ohne klar zu schmelzen. Eine Probe lieferte, mit Benzaldehyd geschüttelt, Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol zurück.

Die Bildung von Hydrazin zeigte, daß weitergehende Spaltung eingetreten war.

Amino-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid ist leicht in Wasser und Alkohol mit stark saurer Reaktion löslich.

Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silber-

[1]) Ber. 41, 1100 (1908).

nitratlösung nach und nach in der Kälte, schneller beim Erwärmen.

Zu der bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Soda versetzten wäßrigen Lösung von 1,7 g (15 MM) Amino-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid wurden 2 g (30 MM) Natriumnitrit, dann unter guter Kühlung in einer Kältemischung 5 ccm mit Eisstückchen gemischter konz. Salzsäure gegeben, worauf starkes Aufbrausen statthatte.

Eine Probe der Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der zum größten Teil aus Natriumchlorid bestehende Rückstand detonierte, auf dem in die Flamme gebracht, äußerst lebhaft.

Eine andere Probe wurde mit warmem Benzol ausgezogen. Die beim Einengen sich abscheidenden winzigen Kryställchen explodierten, auf dem Spatel erhitzt, noch lebhafter. Es dürfte die in 1-Stellung befindliche Aminogruppe des Amino-1-hydrazino-5-tetrazols durch Wasserstoff ersetzt und die Hydrazinogruppe in die Azidogruppe umgewandelt worden sein, so daß das Thielesche Tetrazylazid[1]) vorliegt.

Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XIII)

27 g (100 MM) Benzoyl-1-phenyl-4-thiosemicarbazid[2]) wurden mit 13 g (200 MM) Natriumazid und 90 g Bleioxyd in 800 ccm siedendem Alkohol 4 Stunden unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt.

Schon nach einer halben Stunde war Schwarzfärbung unter Bildung von Bleisulfid eingetreten. Aus der heiß filtrierten, braunroten Lösung schied sich nach einiger Zeit ein Krystallbrei aus, der zur Entfernung des noch beigemengten Natriumazids mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper krystallisierte in glänzenden Blättchen vom Schmp. 217°. Statt eines Tetrazolabkömmlings war Anilino-2-phenyl-5-furodiazol entstanden unter Ersetzung des Schwefels durch Sauerstoff.

---

[1]) Ann. Chem. 287, 238 (1895); vgl. dazu Chem. Zentralbl. 1923 I, S. 1451.

[2]) Ber. 29, 2916 (1896).

0,1641 g Subst.: 0,4256 g CO_2, 0,0709 g H_2O. — 0,2580 g Subst. 40,2 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3$	Ber. C 70,89	H 4,64	N 17,72
	Gef. „ 70,87	„ 4,83	„ 17,61

Die Analysenergebnisse zeigten, daß Natriumazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure nicht in Reaktion getreten waren, also kein Tetrazolabkömmling vorlag.

Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 entstand dann auch als Benzoyl-1-phenyl-4-thiosemicarbazid in siedendem Alkohol mit Bleioxyd unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt wurde. Die Ausbeuten waren fast quantitativ, doch haftete eine geringe Menge einer schwierig zu entfernenden Verunreinigung an, so daß eine einmal umkrystallisierte Probe sich auf Zusatz von Natriumäthylatlösung smaragdgrün, eine dreimal umkrystallisierte Probe nur noch ganz leicht grün färbte.

Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 ist nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung liefert, mit überschüssiger alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, eine Molekülverbindung, die aus Alkohol in feinen Nädelchen krystallisiert. Diese färbt sich am Licht schwach gelb und zersetzt sich bei etwa 200° unter Schwarzfärbung und lebhafter Gasentwicklung.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 in heißem Eisessig wurden zwei Körper erhalten vom Schmp. 278° (aus Aceton gelbe Nädelchen) und 168° (aus Alkohol orangerote Nädelchen), deren Stickstoffbestimmungen auf Mononitroabkömmlinge stimmende Werte ergaben, während andererseits beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in Eisessiglösung bis zur Sättigung, den Stickstoffgehalt einer Dinitroverbindung zeigende dunkelbraune Flocken (aus Aceton zitronengelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 231°) gewonnen wurden.

Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 entstand ein bei 207° schmelzender gelber Körper.

Die eingehende Untersuchung und Konstitutionsbestimmung dieser Nitroverbindungen steht noch aus.

Benzal-thiocarbazinsäure-azid (XII)

14 g (100 MM) dithiocarbazinsaures Hydrazin [1]) wurden mit 13 g (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd 8 Stunden in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt. Die wäßrige Lösung der beim Eindampfen des Filtrats gewonnenen, leicht braun gefärbten Krystallkrusten wurde nach dem Ansäuren mit verdünnter Salzsäure mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die ausfallenden weißlich-gelben Flocken wurden abgesaugt und nach dem Trocknen mit Äther ausgezogen. Der ätherunlösliche, völlig weiße Anteil stellte ein Gemisch von Mono- und Dibenzal-thiocarbohydrazid und von Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol dar. Der beim Eindampfen der gelb gefärbten ätherischen Lösung verbleibende Rückstand bestand größtenteils aus Benzalazin, daneben aus Benzalthiocarbazinsäure-azid. Letzteres konnte durch wiederholtes Krystallisieren aus Eisessig, wobei Benzalazin in Lösung blieb, in Form kleiner Blättchen herausgearbeitet werden. Diese schmelzen bei 173°, wobei fast unmittelbar darauf heftige Verpuffung eintritt.

0,0873 g Subst.: 26,84 ccm N (26°, 750 mm). — 0,1125 g Subst.: 0,1277 g $BaSO_4$.

$C_8H_7N_5S$	Ber. N 34,14	S 15,62
	Gef. „ 33,48	„ 15,59

Benzal-thiocarbazinsäure-azid ist nicht in Wasser, mäßig in heißem Alkohol, ziemlich leicht in der Hitze in Eisessig löslich. Die alkoholische Aufschlämmung wird durch alkoholische Silbernitratlösung auch in der Hitze nicht angegriffen, zeigt dann erst nach Zusatz von Ammoniak nach und nach Gelb- und Dunkelfärbung. Auf Zusatz von etwas Natronlauge zu der alkoholischen Aufschlämmung des Azids löst sich dieses mit orangegelber Farbe.

Das bei der vorstehend beschriebenen Darstellung von Benzalthiocarbazinsäureazid aus dem als Nebenprodukt entstandenen Thiocarbohydrazid herausgearbeitete Monobenzal-thiocarbohydrazid ist schon von R. Stollé und Bowles [2]) er-

[1]) Nach Vorschrift von Curtius und Heidenreich, Dies. Journ. [2] 52, 485 (1895).

[2]) Vgl. P. E. Bowles, „Über Thiocarbohydrazid und die Einwirkung von Hydrazin auf Guanidin", Inaug.-Diss. Heidelberg 1909.

halten worden (bis jetzt noch nicht veröffentlicht), indem eine angesäuerte wäßrige Lösung von Thiocarbohydrazid vorsichtig mit Benzaldehyd geschüttelt wurde, so daß letzterer überschüssiges Thiocarbohydrazid vorfand. Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in glänzenden rein weißen Blättchen, die bei 193° schmelzen.

3,810 mg Subst.: 6,960 mg CO_2 1,750 mg H_2O. — 0,1053 g Subst.: 27,5 ccm N (24°, 730 mm). — 0,2411 g Subst.: 0,2897 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}N_4S$	Ber. C 49,44	H 5,17	N 28,86	S 16,51
	Gef. „ 49,83	„ 5,14	„ 28,83	„ 16,50

Nicht in Wasser, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol löslich. Die heiße alkoholische Lösung färbte sich, mit Silbernitrat versetzt, auf Zusatz von Ammoniak dunkel (die Dibenzylidenverbindung unter den gleichen Bedingungen nicht).

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen

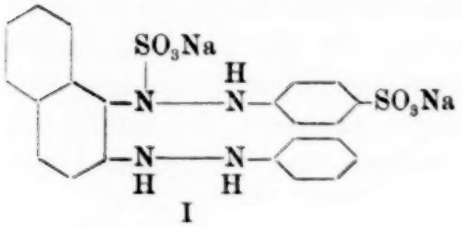
(14. Mitteilung)

Über Umlagerungen von Azofarbstoffen, insbesondere über die Umwandlung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe

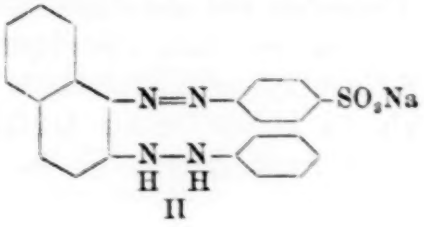
Von **Hans Th. Bucherer** und **Max Rauch**

(Eingegangen am 2. November 1931)

Bucherer und Sonnenburg[1]) übertrugen die Sulfitreaktionen auf Oxyazofarbstoffe und kamen bei Anwendung von Phenylhydrazin zu Hydrazino-monoazo- bzw. -Disazofarbstoffen. Der Verlauf der Reaktion wurde so gedeutet, daß zunächst die bekannte Anlagerung von Bisulfit an die Azogruppe stattfindet und dann erst, unter Vermittlung des in sekundärer Reaktion entstandenen Schwefligsäureesters, die Kondensation mit Phenylhydrazin. So gewannen Bucherer und Stickel[2]) aus Orange II und Phenylhydrazin-Bisulfit einen gelben Körper (Gelb 4), dem sie die Konstitution I zuschrieben. Beim Behandeln mit Alkali ging er, allerdings erst in der Hitze, in den roten Hydrazinoazofarbstoff (Rot 1) der Formel II über.



I

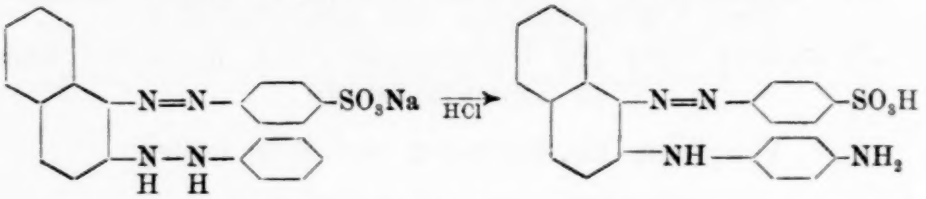


II

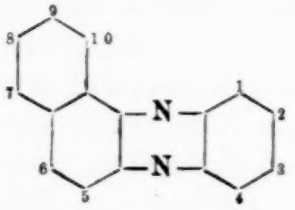
[1]) Dies. Journ. [2] **81**, 14 (1910).
[2]) Dies. Journ. [2] **110**, 21 (1925).

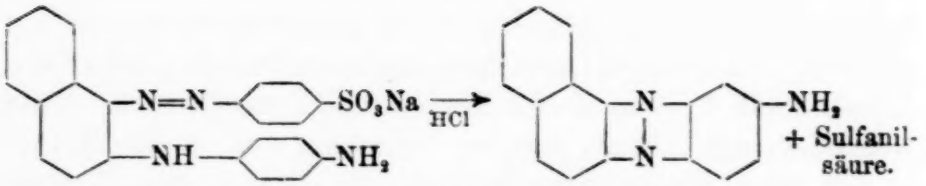
Sie beobachteten nun (wie in analogen Fällen schon Bucherer und Sonnenburg[1]), daß die Einwirkung von Säure auf Gelb 4 nicht zu Rot 1 führte, und daß ferner auch die erhaltenen Produkte nicht etwa mit den aus Rot 1 und Säure entstehenden (vgl. unten) identisch waren. Die Frage nach ihrer Konstitution ließen sie offen.

In vorliegender Arbeit wurden daher die Versuche mit Gelb 4 wieder aufgenommen, ebenso die mit dem Hydrazinoazofarbstoff (Rot 1). Dieser lagerte sich[2]) mit Säuren zu einem Aminophenonaphthazin (vgl. unten) um; zugleich aber entstand ein sodalöslicher Farbstoff (Violett 1). Er mußte vorerst als p-Semidinumlagerungsprodukt von Rot 1 angesehen werden:



war aber, entgegen den bisherigen Erfahrungen mit Aryl-β-Naphthylaminfarbstoffen, nicht in Azin überführbar[3]):





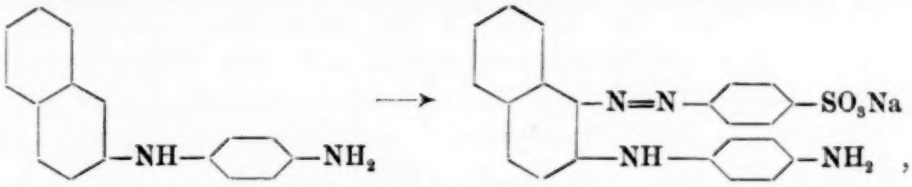
Abgesehen von anderen Konstitutionsmöglichkeiten für Violett 1 war es von Interesse festzustellen, ob die p-Aminophenyl-β-Naphthylaminazofarbstoffe anders gegenüber Säuren reagieren als die bisher für die Azinbildung verwendeten Farbstoffe, die keine Aminogruppe in der p-Stellung des Phenylkerns ent-

---

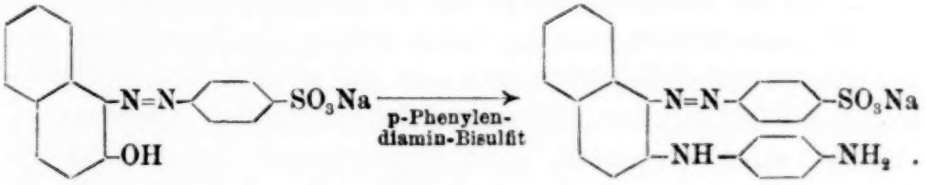
[1]) A. a. O., S. 36 u. 38.
[2]) Bucherer u. Stickel, a. a. O., S. 36.
[3]) O. N. Witt, Ber. 20, 571 (1887).

halten. Dazu bedurfte es solcher Farbstoffe, deren Konstitution auf Grund ihrer Bildungsweise einwandfrei feststand.

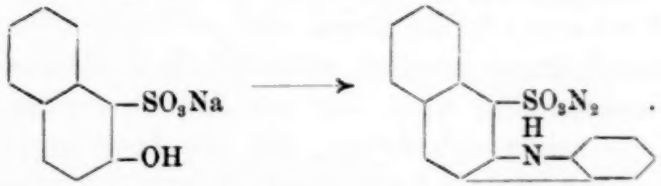
Auf zwei Wegen wurde versucht, dieses Ziel zu erreichen: Einmal durch Kondensation von β-Naphtholderivaten mit p-Phenylendiamin und nachherige Kuppelung dieses p-Aminophenyl-β-Naphthylamins mit diazotierter Sulfanilsäure:



dann durch unmittelbare Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit, die analog der Reaktion mit Phenylhydrazin (vgl. oben) verlaufend gedacht wurde:



Nachdem die mit Gelb 4 angestellten Untersuchungen (vgl. unten) zur Erkenntnis geführt hatten, daß die bei der Kochung mit Salzsäure entstehenden Produkte als Derivate des Pheno-2,3-Naphthocarbazols angesehen werden müssen, wurde nunmehr versucht, um einen sicheren Einblick in diesen eigenartigen Reaktionsverlauf zu erhalten, von fertig vorliegenden Carbazolen aus zu denselben Verbindungen zu gelangen. Die Ausgangsstoffe dafür lieferte die von Bucherer und Sonnenburg[1]) aufgefundene 2,3-Naphthocarbazol-Synthese mit Hilfe von 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-Bisulfit:



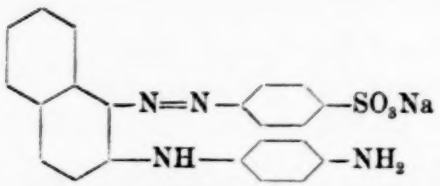
Gelegentlich dieser Untersuchung konnten früher nicht beachtete Benzolazo-β-naphthaline isoliert werden, die inter-

[1]) A. a. O., S. 28.

essante Rückschlüsse auf den Mechanismus der Carbazolbildung zuließen.

1. Darstellung von p-Aminophenyl-β-naphthylaminen

Bei der oben erwähnten Kupplung von p-Aminophenyl-β-Naphthylamin mit diazotierter Sulfanilsäure war die Bildung eines (substituierten) o-Aminoazofarbstoffs von der Konstitution



zu erwarten. Versuche von Bucherer und Stickel[1]) hatten gezeigt, daß dieser Weg allerdings gangbar war, aber nur, wenn vor der Kupplung die primäre Aminogruppe durch Acetylierung verschlossen wurde. Auch gelang die Darstellung von p-Aminophenyl-β-Naphthylamin aus β-Naphthol und p-Phenylendiamin-Bisulfit nur mit sehr unbefriedigender Ausbeute.

Es wurde versucht, diese Schwierigkeit dadurch zu beheben, daß man von β-Naphtholsulfonsäuren ausging, um durch Anwendung wasserlöslicher Reaktionskomponenten die Kondensation ausgiebiger zu gestalten. Weiter sollte die nachträgliche Acetylierung dadurch umgangen werden, daß an Stelle von p-Phenylendiamin das p-Aminoacetanilid gesetzt wurde. Nach erfolgter Kondensation sollte die mit der Naphtholsulfonsäure eingeführte Sulfogruppe durch Säurekochung abgespalten werden. Die Versuche wurden dementsprechend mit 2,1- und 2,8-Naphtholsulfonsäure einerseits und p-Phenylendiamin bzw. Monoacet-p-phenylendiamin andererseits durchgeführt.

Sie bestätigten, in Fortführung der Arbeiten von Bucherer und Stohmann[2]), die Regel, daß p-Phenylendiamin weitaus am energischsten reagiert, während die Reaktionsfähigkeit von p-Aminoacetanilid etwa der des Anilins entspricht. Im zweiten Falle zeigte sich ferner, daß die Acetylgruppe nach der Kondensation leichter durch Bisulfit angreifbar ist als vorher.

---

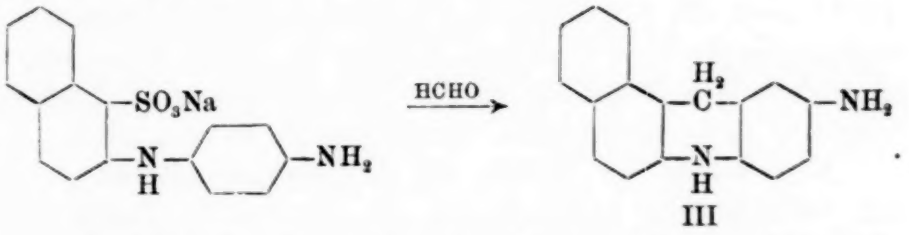
[1]) A. a. O., S. 347.

[2]) Zs. f. F. u. Text. Chem. 3, 60ff. (1904); vgl. ferner Bucherer u. Seyde, dies. Journ. [2] 75, 252 (1907).

Die Frage, ob die Derivate der 2,1- oder der 2,8-Naphtholsulfonsäure zur Farbstoffdarstellung zu bevorzugen seien, wurde zugunsten der ersteren entschieden. In den Derivaten der 2,1-Säure war nämlich die Sulfogruppe sehr leicht, ja schon durch die Kupplungsreaktion selbst, abspaltbar, während sie aus den Abkömmlingen der 2,8-Säure[1]) selbst durch konz. Säuren kaum zu entfernen war.

Bei der Umsetzung von 2,1-Säure mit Acet-p-Phenylendiamin zeigte sich die bereits von Bucherer und Seyde[2]) beobachtete Eigentümlichkeit, daß die Kondensation um so unvollständiger verläuft, je löslicher die Endprodukte sind. Abgesehen von der geringen Ausbeute war aber das Kondensationsprodukt, das als Natriumsalz in Lösung blieb, durch nicht umgesetzte 2,1-Naphtholsulfonsäure verunreinigt, die nur durch langwieriges Umkrystallisieren zu entfernen war. Dieser Mißerfolg führte dazu, diese an sich einfachste Darstellungsmethode des gewünschten Zwischenproduktes nicht weiter durchzuführen, zumal sich die freie Aminogruppe der p-Aminophenyl-β-Naphthylamin-1-sulfonsäure in sodaalkalischem Medium sehr glatt durch Essigsäureanhydrid acetylieren ließ. Da auch die Benzoylierung und der Verschluß mit p-Toluolsulfochlorid ebenso leicht gelang, war hiermit der beste Weg gegeben, zu reinen Acylderivaten zu kommen.

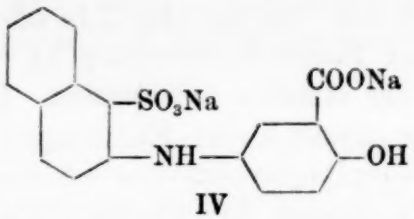
Ein Versuch, die freie Aminogruppe vor der Azokupplung durch Formaldehyd zu verschließen, führte nicht zum Ziel. Vielmehr bildete sich, unter Abspaltung der Sulfogruppe, ein kupplungsunfähiges Produkt, in dem wohl ein Acridinderivat (III) zu vermuten ist:



III

Als letzte Kondensation dieser Art wurde, um die Reaktionsfähigkeit der 2,1-Naphtholsulfonsäure auch anderen Aminen

[1]) Bucherer u. Zimmermann, dies. Journ. [2] **103**, 279 (1921).
[2]) A. a. O., S. 251.

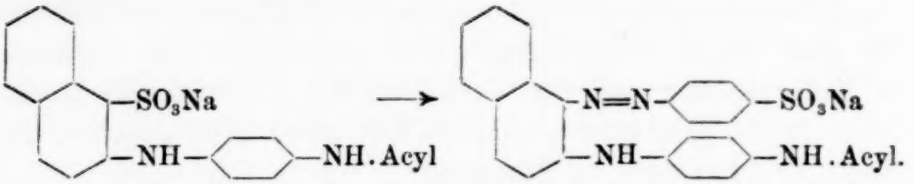


IV

gegenüber zu prüfen, die mit p-Aminosalicylsäure durchgeführt. In leidlicher Ausbeute — das Reaktionsprodukt ist sehr löslich — wurde das gut krystallisierende Dinatriumsalz der p-Oxy-m-carboxy-phenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure (IV) erhalten. Auch dieses Aryl-β-naphthylamin erwies sich, wie die nicht acylierten p-Aminoverbindungen, als kupplungsunfähig.

2. Farbstoffe aus Acylaminophenyl-β-naphthylamin-1-Sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure

Die Kupplung dieser beiden Komponenten erfolgt in der Weise, daß die Sulfogruppe in der 1-Stellung durch die Diazokomponente verdrängt wird:



Der Beweis für diesen Reaktionsverlauf wurde folgendermaßen geführt:

Es liegt ein Aryl-β-naphthylamin-azofarbstoff vor, denn er ist, wie unten gezeigt wird, in ein Azin überführbar. Für die o-Stellung, als Eintrittsort der Diazokomponente, käme neben der 1- noch die 3-Stellung in Frage, obwohl die Literatur bei Azokupplungen eine derartige Möglichkeit bisher nicht kennt, im auffallenden Gegensatz zu der Carbazolbildung in 2,3-Stellung, wie auch nachstehend wieder gezeigt werden wird.

Nun wurde im Filtrat des Kupplungsgemisches reichlich Schwefelsäure nachgewiesen, die nur von der Sulfogruppe in 1-Stellung des Naphthalinkerns herrühren kann. Zudem stimmte die Analyse des Farbstoffes auf einen Körper, der nur eine Sulfogruppe (von der Sulfanilsäure herrührend) enthält.

Die blaustichig roten Azofarbstoffe — wesentlich blaustichiger als Rot 1 — zeigen beim Betupfen mit Säuren ge-

ringen Umschlag nach violett, gegen Alkali sind sie beständig. Hinsichtlich des Farbtons spielt die Natur der Acylreste keine merkliche Rolle. Dagegen zeigten sich, bei der Darstellung der Azofarbstoffe selbst, Unterschiede insofern, als der Eintritt der Kupplung, die Reihenfolge 1. Acetyl-, 2. Benzoyl-, 3. Toluolsulfonylfarbstoff vorausgesetzt, in Richtung 1—3 steigender Aziditäten bedarf.

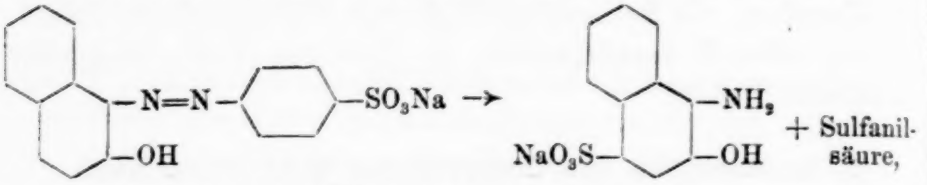
3. Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit (Violett 2)

Körper gleicher Konstitution wie die eben besprochenen Farbstoffe, allerdings ohne Acylrest in der p-ständigen Aminogruppe, hofften Bucherer und Stickel[1]) durch Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin zu erhalten. Freilich schienen ihnen die Eigenschaften des Reaktionsproduktes (Violett 2) mehr für eine Phenonaphthazinsulfonsäure als für einen o-Aminoazofarbstoff zu sprechen. Bei der Wiederaufnahme der Versuche zeigte sich indessen, daß auch diese Annahme nicht zutreffend sein kann.

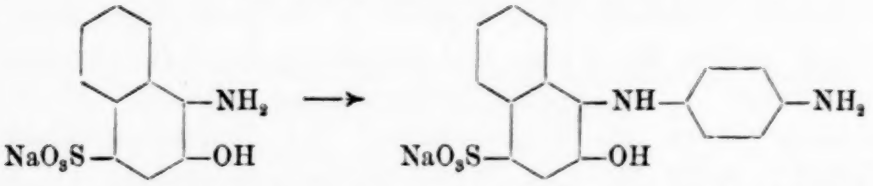
Es tritt zwar bei der Umsetzung von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit ohne Zweifel Kondensation ein. In der sauer–alkalisch–sauer aufgearbeiteten Reaktionslösung ist kein Orange II und nur wenig p-Phenylendiamin nachzuweisen. Gleichzeitig zeigt aber der Nachweis reichlicher Mengen von Sulfanilsäure und Ammoniak, daß die Reaktion nicht in analoger Weise wie mit Phenylhydrazin (vgl. S. 227) verlaufen ist. Während im letzteren Falle eine sehr glatte Kondensation erreicht wird, tritt hier offensichtlich eine reduktive Spaltung des Orange II in den Vordergrund. Dies ist um so auffälliger, als beide Komponenten als sehr reaktionsfähig bei Bisulfitumkochungen bekannt sind. Es ist anzunehmen, daß der Charakter des oxydablen p-Phenylendiamins störend wirkt und wesentlich zur Reduktion und Spaltung der Azogruppe beiträgt. Hand in Hand damit dürfte eine Art Indaminbildung und Sulfonierung vor sich gehen, wenigstens deutet das Verhalten des durch Säure abgeschiedenen Reaktionsproduktes (Violett 2) darauf hin. In alkalischer Lösung ist es

[1]) A. a. O., S. 346.

mit Hydrosulfit verküpbar und spaltet schon beim Kochen mit verdünntem Alkali Ammoniak ab. Da Bucherer und Stickel[1]) gezeigt hatten, daß aus Orange II durch längeres Kochen mit Bisulfit die 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure entsteht:



so wurde nach dem Vorgange von Bucherer und Hoffmann[2]) diese Säure mit p-Phenylendiamin kondensiert:



und das Kondensationsprodukt auf seine mögliche Identität mit Violett 2 geprüft. Es zeigte aber ganz andere Eigenschaften. Die Kondensation zu Violett 2 erfolgt also nicht auf die Weise, daß Orange II erst durch Bisulfit gespalten wird und das Spaltprodukt, die 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure, sich mit p-Phenylendiamin kondensiert; ein Grund mehr, die oben angedeutete Wechselwirkung zwischen Azogruppe und Diamin anzunehmen. Eine gewisse Bestätigung dafür fand sich auch in der Tatsache, daß das Kondensationsprodukt aus der 1,2,4-Säure und p-Phenylendiamin beim Kochen mit Orange II und Bisulfit in einen Körper verwandelt wurde, der dem Violett 2 ziemlich ähnlich war.

Ersetzte man bei der Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin das letztere durch das nicht so energisch reagierende p-Aminoacetanilid, so wurde ein Körper etwas anderen Farbtones, aber mit ähnlichen Eigenschaften wie Violett 2 erhalten.

Unsere bisherigen Versuche, mit Hilfe der Sulfitreaktionen zu Aminophenyl-β-naphthylaminazofarbstoffen zu kommen, sind fehlgeschlagen, sollen aber fortgesetzt werden.

---

[1]) A. a. O., S. 336 f.

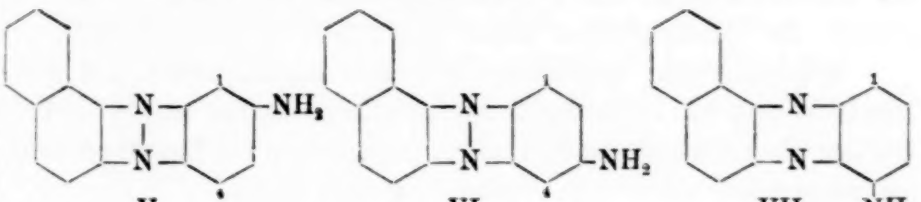
[2]) Bucherer u. Hoffmann, dies. Journ. [2] **121**, 113 ff. (1929).

4. Azinbildung aus Acyl-p-aminophenyl-β-naphthylaminazofarbstoffen

Da die Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin nicht den gewünschten Verlauf nahm, standen keine p-Aminophenyl-β-naphthylaminazofarbstoffe für die Prüfung auf ihre Überführbarkeit in Azine zur Verfügung, sondern nur ihre oben erwähnten Acylderivate (mit dem Acetyl-, Benzoyl- und Toluolsulfonylrest). Es wurde zunächst versucht, diese zu verseifen. Der Acylrest erwies sich indessen als so festgebunden, daß zu seiner Abspaltung Bedingungen nötig waren, unter denen eine unerwünscht weitgehende Veränderung des Farbstoffmoleküls eintrat.

Daher mußte die Azinprobe auf die unverseiften Farbstoffe beschränkt werden. Hier bewährte sich die von Witt[1]) aufgefundene Gesetzmäßigkeit in vollem Umfange. Der Acetyl- wie der Toluolsulfonylfarbstoff werden durch Säuren, sogar schon in der Kälte, glatt in Azine, und zwar identische, übergeführt. Darüber, wie weit gleichzeitig Verseifung eintrat, findet sich Näheres im experimentellen Teil. Die Neigung zur Azinbildung ist bei dem Acetylderivat besonders stark ausgeprägt; sie gelang hier auch durch Kochen mit verdünntem Alkali.

Die Analyse bestätigte die Entstehung eines Aminophenonaphthazins (Azin 4). Über die Stellung der Aminogruppe kann, die angenommene Konstitution des Azofarbstoffes als richtig vorausgesetzt, kein Zweifel sein. Es liegt das 2-Amino-



pheno-α,β-naphthazin (V) vor. Dieses in der Literatur noch nicht beschriebene Azin vom Schmp. 302° weist große Ähnlichkeit mit dem isomeren 3-Aminoazin auf, das von Witt[2]) dargestellt wurde.

---

[1]) Ber. 20, 571 (1887). [2]) Ber. 38, 1812 (1905).

5. Verhalten des Hydrazinoazofarbstoffes (Rot 1) gegen Säuren

a) Bildung des 4(?)-Aminophenonaphthazins (Azin 1) und des Farbstoffs Violett 1

Die Einwirkung von kalter konz. Salzsäure auf Rot 1 (Formel II, vgl. oben), die den Ausgangspunkt für unsere vorausgegangenen Untersuchungen bildete, führte wie eingangs erwähnt, neben einem anderen Farbstoff (Violett 1), der bei normaler Umlagerung als p-Semidinprodukt aufgefaßt werden mußte, zu einem Aminophenonaphthazin (Azin 1). Die Azinbildung trat also, wenigstens teilweise, unter den gleichen Bedingungen ein, wie bei obigen acylierten p-Semidinprodukten, den Azofarbstoffen. Bei einem Vergleich von Azin 1 und Azin 4 zeigte sich indes, daß beide zwar, ihrer Zusammensetzung und ihren allgemeinen Klasseneigenschaften nach, als wirkliche Azine anzusprechen, aber nicht identisch waren.

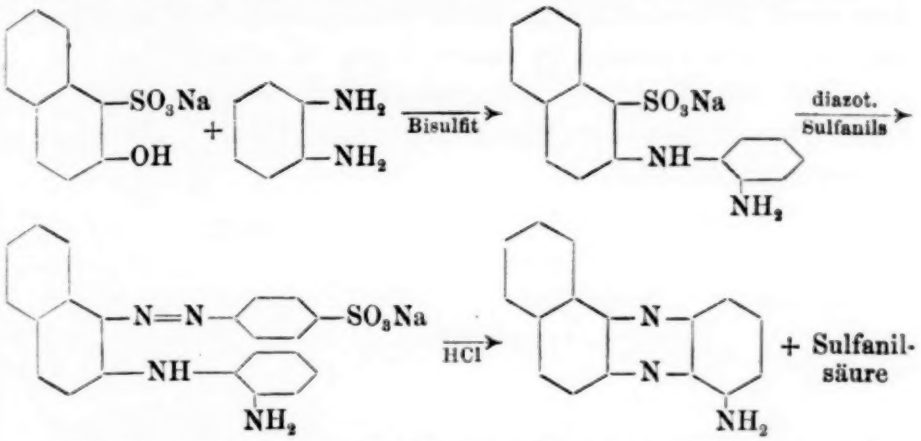
Die Stellung der Aminogruppe kann bei Azin 4 nicht zweifelhaft sein; es ist 2-Aminopheno-α,β-naphthazin. Nun ist Azin 1 ein Derivat desselben α,β-Naphthazins, da es auch aus einem substituierten 2,1-Aminoazofarbstoff entstanden ist. Die Stellung der Aminogruppe des Azins ist hier abhängig von der Art der Umlagerung dieses Farbstoffes, des Rot 1. Identität von Azin 1 und Azin 4 würde die p-Semidinumlagerung beweisen. Tatsächlich sind aber die beiden Azine nicht identisch. Mithin bleibt für die Entstehung von Azin 1, da ohne voraufgehende Umlagerung die Azinbildung nicht denkbar ist, als wahrscheinlich nur o-Semidinumlagerung übrig. Das bedeutet, die Aminogruppe steht in 4-Stellung (Formel VII).

Experimentell gedenken wir das nachzuprüfen auf analogem Wege, auf dem das 2-Aminoazin gefunden wurde, indem bei der Bisulfitkondensation nicht p-, sondern o-Phenylendiamin zu verwenden wäre (vgl. Formel nächste Seite).

Vermutlich wird auch in diesem Falle durch die Acylierung des Zwischenproduktes die Farbstoffbildung und die Umlagerung in das Azin erleichtert werden.

Läge in dem, neben dem Azin gebildeten Farbstoff (Violett 1) wirklich ein p-Semidinprodukt vor, so müßte es z. B. möglich sein, durch Acylierung von Violett 1 zu den oben geschilderten acylierten Azofarbstoffen zu kommen. Das ge-

lang aber auf keine Weise. Andererseits schlugen auch alle Versuche fehl, Violett 1 unmittelbar in Azin überzuführen.



Weitere Versuche, die Konstitution[1]) des Körpers aufzuklären, können vielleicht von der Beobachtung ausgehen, daß sich Violett 1 beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in zwei verschiedene sodalösliche Produkte umwandelt, die beide Farbstoffcharakter besitzen und durch Hydrosulfit zerstörbar sind. Einen Anhalt bietet auch die Bildung von Violett 1 beim Kochen von Rot 1 mit verdünnter Salzsäure (vgl. u.). Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung von kalter und heißer konz. Salzsäure auf Rot 1 war nicht zu erkennen.

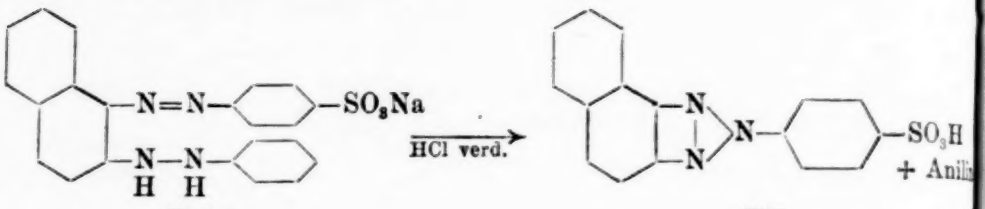
b) Bildung von Phenylpseudazimidsulfonsäure aus Rot 1

Die große Reaktionsfähigkeit von Rot 1, schon gegenüber kalter konz. Salzsäure, zeigte sich noch in einem dritten Produkt, das neben dem 4-Aminoazin und dem Violett 1 isoliert werden konnte, und das sich als Phenylpseudazimidsulfonsäure (VII) erwies (vgl. u.). Während diese Säure sich aber beim Stehen von Rot 1 mit kalter konz. Salzsäure nur als Nebenprodukt bildete, war sie offenbar beim Kochen von Rot 1 mit verdünnter Salzsäure das Hauptprodukt. Hierbei wurde gleichfalls die Bildung von Violett 1 beobachtet, dessen Menge aber mit fortschreitender Reaktion ständig abnahm. Ob der

[1]) Es erscheint, im Hinblick auf das Verhalten des dem Rot 1 nahestehenden Gelb IV gegen Salzsäure, nicht ausgeschlossen, daß auch Rot 1 unter Carbazolbildung reagiert.

violette Körper als Nebenprodukt oder als Zwischenstufe der der Reaktion aufzufassen ist, bedarf noch der Aufklärung. Aus dem stark gefärbten Krystallbrei war nur die farblose Phenylpseudazimidsulfonsäure in reiner Form zu gewinnen.

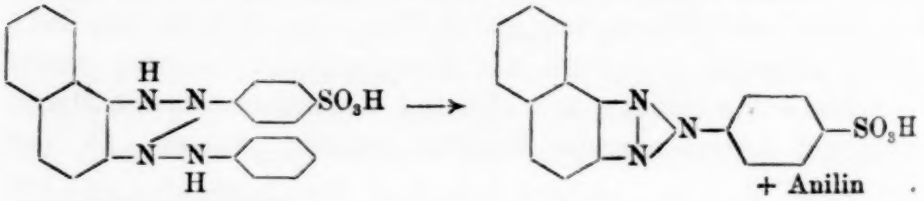
Daß die Reaktion nicht einheitlich verlief, zeigte sich beim Übersättigen der Mutterlauge mit Alkali. Neben dem zu erwartenden Anilin:



Rot 1 VII

war noch Ammoniak nachzuweisen, dessen Entstehung offenbar mit der Phenylpseudazimidbildung zusammenhängt.

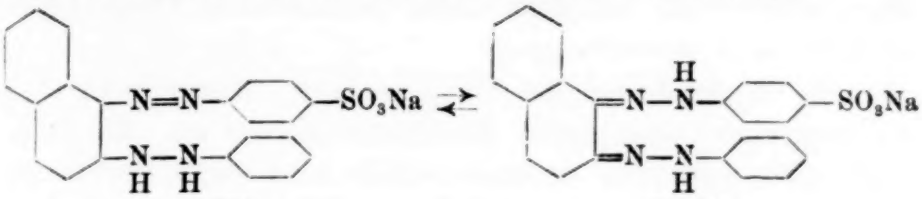
Sowohl mit verdünnter wie mit konz. Salzsäure wurde lediglich die Phenylpseudazimidsulfonsäure gewonnen, hingegen nicht die entsprechende Azimidbase. Diese Tatsache stimmt gut mit der von Bucherer und Stickel[1]) beobachteten überein, daß Rot 1 nur durch überschüssige Salzsäure und Nitrit, freilich unter diesen Bedingungen mit ungleich größerer Geschwindigkeit, in Phenylpseudazimidsulfonsäure und diazotiertes Anilin, hingegen durch überschüssige Essigsäure und Nitrit in Phenylpseudazimidbase und diazotierte Sulfanilsäure übergeführt wird, während Überschuß von Nitrit Oxydation zum Disazofarbstoff (IX, vgl. u.) bewirkt. Die Mitwirkung der Säure ist also für die Azimidbildung wesentlich. Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus kann man sich im vorliegenden Fall Rot 1 intermediär in eine Arylidodihydrophenylpseudazimidsulfonsäure umgelagert denken, die weiterhin in die Pseudazimidsulfonsäure und Anilin zerfällt:



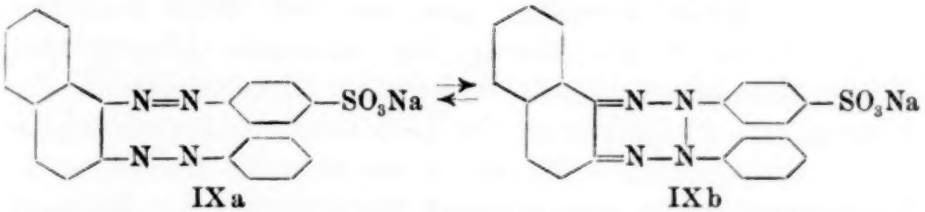
Umgelagertes Rot

[1]) A. a. O. S. 339.

Schon Bucherer und Stickel stellten[1]) den Hydrazinoazofarbstoff (VIII a, b) bzw. Disazofarbstoff (IX a, b):

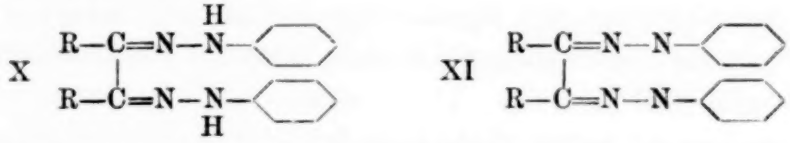


VIII a VIII b

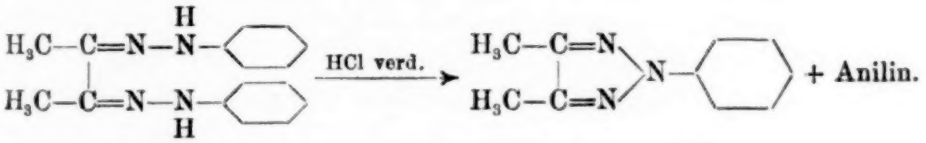


IX a IX b

in Parallele zu den von Pechmann[2]) untersuchten Osazonen (X) und Tetrazonen (XI):



Faßt man Rot 1 als Osazon (VIII b) auf, so bietet obige Azimidbildung einen weiteren Analogiefall; denn Pechmann führte das Osazon aus Diacetyl (XII) durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren in „Triazon" (XIII) und Anilin über:



XII XIII

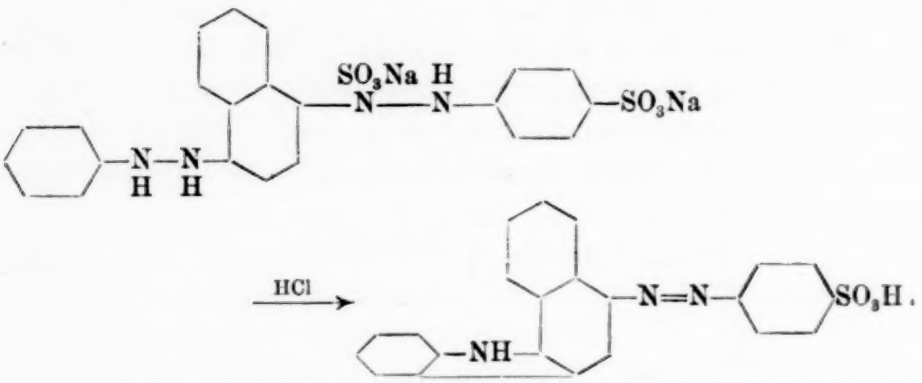
6. Gelb 4 und Salzsäure

Während Gelb 4 (I) mit Alkali zu Rot 1 (II = VIII a) führt, verläuft die Reaktion beim Erhitzen mit Salzsäure in ganz anderer Richtung. Je nach den Versuchsbedingungen entsteht dabei nur ein in Säure und Wasser unlöslicher, in unreinem Zustande braunschwarzer Körper oder noch ein zweiter roter Farbstoff. Der erstere bildet sich stets als Hauptprodukt. Der

[1]) A. a. O., S. 316.
[2]) Ber. 21, 2753 (1888).

zweite wurde nur qualitativ geprüft. Er war von Orange II, Rot 1 und Violett 1 deutlich verschieden und stimmte in seinen Eigenschaften gut mit dem unten beschriebenen Carbazolazofarbstoff (XVI) überein.

Die Eigenschaften des Hauptproduktes ließen nicht ohne weiteres eine Deutung des Reaktionsverlaufes zu. Es ist in Ammoniak unlöslich, dagegen löslich in heißem verdünnten Alkali. Aus dieser Lösung fällt der Körper beim Abkühlen in schwärzlichen Krystallen aus, die sich weder in kaltem noch heißem Wasser lösen. Die alkalische Lösung färbt Fließpapier braun; durch Hydrosulfit tritt Reduktion (Verküpung) ein, die jedoch an der Luft sofort wieder aufgehoben wird. Die reichlichen Mengen Ammoniak, die im Filtrat des Reaktionsproduktes nachzuweisen waren, legten den Gedanken an eine Carbazolbildung nahe. Einen weiteren Hinweis gab die von Lebedeff[1]) beobachtete Bildung von Azocarbazol bei der Säurekochung des Reaktionsgemisches von Orange I und Phenylhydrazin–Bisulfit, wofür sich folgendes Reaktionsschema aufstellen läßt:



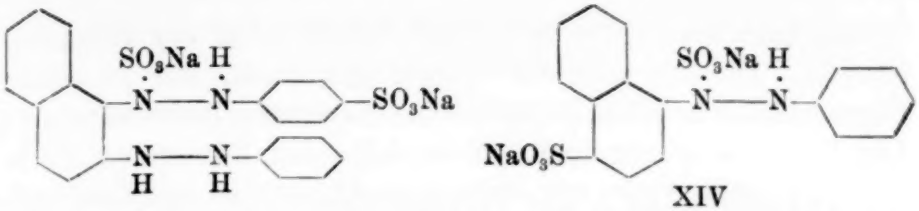
Die Löslichkeit des vorliegenden Körpers in Alkali deutete auf eine Hydroxylverbindung hin, das Verhalten gegen Hydrosulfit auf chinoide Konstitution.

Denkbar war, daß die Salzsäure das Gelb 4 an der 1-Stellung gespalten hatte. Eine derartige Säurewirkung findet ein Analogon in der von Bucherer und Sonnenburg[2]) beobachteten Spaltung der Hydrazo-N-sulfonsäure (XIV)

---

[1]) Dissertation Dresden 1913.

[2]) Dies. Journ. [2] 81, 5 (1910).

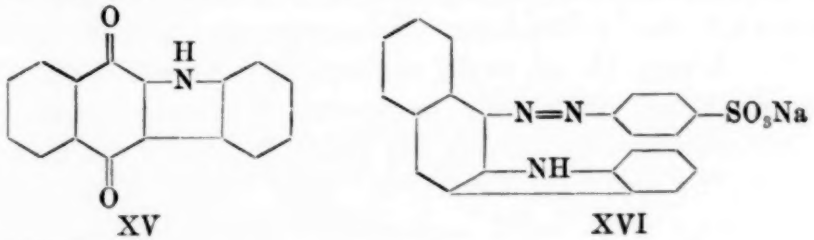


XIV

durch Erhitzen mit Salzsäure in α-Naphthol und salzsaures Phenylhydrazin. Im vorliegenden Falle wäre weiter die Frage zu erörtern, ob die in 2-Stellung befindliche Hydrazogruppe vor oder nach der Abspaltung des Phenylhydrazinrestes in 1-Stellung den Carbazolringschluß vollzieht.

Allerdings wäre bei einem solchen Reaktionsverlauf auffallend, daß nicht auch Lebedeff zu derartigen Oxycarbazolen kam. Schließlich mutete die offensichtlich chinoide Konstitution des neuen Körpers befremdlich an, wenn auch bei einem Derivat eines o-Aminoazofarbstoffes eine Erklärung dafür nicht schwer fallen konnte.

Bei der Orientierung über etwaige Chinoniminderivate des Carbazols stellte sich dann heraus, daß der neue Körper nach Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse identisch war mit dem von Graebe und Knecht[1]) durch Oxydation von Pheno-2,3-naphthocarbazol gewonnenen Naphthochinoncarbazol (XV). Das machte nun zwar erklärlich, warum Lebedeff, von Orange I ausgehend, zu anderen Ergebnissen kam; auffällig blieb aber trotzdem die Reaktion, die unmittelbar zu einem Chinonderivat das Pheno-2,3-naphthocarbazols führt. Später angestellte Versuche lassen mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß die erste Stufe bei der Umwandlung von Gelb 4 durch Salzsäure die Carbazolbildung ist. Es wurde nämlich ein auf synthetischem Wege dargestellter Azocarbazolfarbstoff (XVI) in das entsprechende Bisulfit-Anlagerungsprodukt



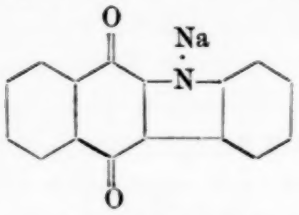
XV XVI

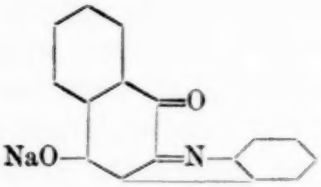
[1]) Ann. Chem. **202**, 13 (1880); vgl. auch Kehrmann, Ber. **46**, 3719 (1913).

übergeführt und dieses mit konz. Salzsäure in der Hitze behandelt. Dabei wurde ein Körper gewonnen, der in seinen Eigenschaften mit dem Naphtho-chinon-carbazol übereinstimmte. Die Reaktion würde demnach in folgenden Phasen verlaufen:

Die erste Stufe von Gelb 4 zu Chinon ist die Carbazolbildung, dann tritt Abspaltung von Bisulfit ein, — bei der Reaktion entwich reichlich SO_2 —, worauf unter gleichzeitigem Bindungswechsel ein Chinoniminderivat entsteht. Die letzte Stufe bildet der Übergang vom Naphthochinonimin in das stabilere α-Naphthochinon. Nach neueren Untersuchungen von Bucherer und Hanusch wird nicht, wie ursprünglich vermutet, Phenylhydrazin-p-sulfonsäure sondern Sulfanilsäure abgespalten, so daß noch eine weitere Zwischenstufe bei der Chinonbildung angenommen werden muß.

Das Naphthochinoncarbazol ist in kaltem Alkali unlöslich, gegen heißes aber, unter Lösung, beständig. Man könnte daher mit Graebe[1]) annehmen, daß das Carbazolchinon durch die Beladung mit Sauerstoff stärker sauere Eigenschaften hat und dadurch schon in dünnem Alkali befähigt ist, das Wasserstoffatom am Carbazolstickstoff gegen Natrium auszutauschen (XVII). Beim Verdünnen mit Wasser tritt allmählich

XVII 

XVIII 

Hydrolyse ein und damit zunehmende Unlöslichkeit. Diese Erklärung der Alkalilöslichkeit ist vielleicht ungezwungener als die Annahme einer Umlagerung von α- in β-Naphthochinon und eines anschließenden Austausches von Natrium gegen den Wasserstoff der p-ständigen Hydroxylgruppe gemäß (XVIII).

Da Orange II ein leicht zugänglicher Farbstoff ist, zeigt obige Reaktion einen sehr bequemen Weg zur Darstellung von Naphthochinoncarbazolen, die, außer durch das von Graebe und Knecht benutzte Verfahren, auch durch Verschmelzen der allerdings nicht leicht zugänglichen Naphthocarbazolsulfonsäuren gewonnen werden.[2])

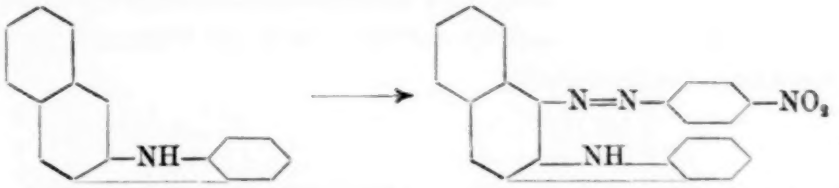
[1]) A. a. O., S. 31.

[2]) D.R.P. 241997 u. 339698.

7. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit

a) Darstellung des Pheno-2,3-naphtho-carbazol-1-Azofarbstoffes

Die oben geschilderte Bildung von Carbazolderivaten aus dem Gelb 4 regte dazu an, Bildungsweise, Eigenschaften und Reaktionen von Phenonaphthocarbazolazofarbstoffen kennen zu lernen. Da bei den oben erwähnten Umsetzungen nur Derivate des Pheno-2,3-naphthocarbazols in Frage kommen konnten, so wurde zunächst die Darstellung eines Azofarbstoffes dieser Reihe ins Auge gefaßt. Das geeignete Ausgangsmaterial hierfür war die 2,1-Naphtholsulfonsäure, die, wie Bucherer und Sonnenburg[1]) zeigten, sich leicht mit Phenylhydrazin-Bisulfit zu 2,3-Carbazol-1-sulfonsäure kondensieren läßt. Diese letztere war unter geeigneten Bedingungen mit diazotierter Sulfanilsäure zu einem die Azogruppe in der 1-Stellung enthaltenden Farbstoff (XVI) kombinierbar. Der Eintritt der Diazokomponente in das Molekül erfolgt also unter Entfernung der Sulfogruppe. Die Annahme eines solchen Reaktionsverlaufes erscheint genügend gestützt durch den Nachweis von Schwefelsäure im Filtrat des Kupplungsgemisches und durch die Analyse des Farbstoffes, die auf einen Körper mit nur einer Sulfogruppe stimmt. Derartige Azofarbstoffe wurden schon von Kehrmann[2]) dargestellt, der aber von Pheno-2,3-naphthocarbazol selbst ausging und mit diazotiertem Paranitranilin kuppelte. Seine Annahme, daß die Kupplung in der 1-Stellung erfolgt, erhält durch obigen Reaktionsverlauf eine weitere Stütze:



Gegen Kochen mit verdünnten Säuren erwies sich der obige Sulfanilsäure-azofarbstoff, der als Zwischenstufe bei der Naphthochinoncarbazolbildung in Frage kommt (vgl. S. 241f.),

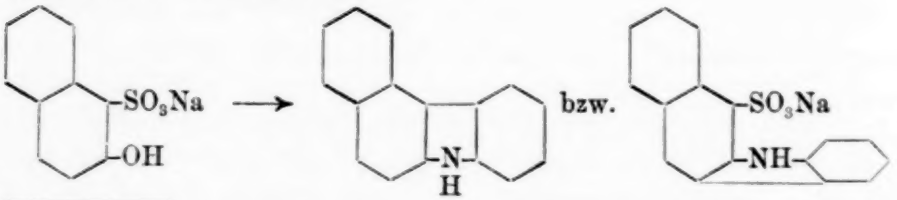
[1]) A. a. O., S. 28.
[2]) Ber. **46**, 3712 (1913).

auffallend widerstandsfähig. Vielleicht trägt seine Schwerlöslichkeit wesentlich dazu bei.

Mit Bisulfit konnte, allerdings nur unter besonderen Bedingungen, ein Anlagerungsprodukt gewonnen werden, bei dem man wohl, wie bei den anderen Azofarbstoffen, die Bildung einer N-Sulfonsäure anzunehmen hat.[1]) Durch Kochen mit Salzsäure bildete sich größtenteils der Ausgangsfarbstoff zurück, in geringerer Menge entstand jedoch das α-Naphthochinoncarbazol. Es wird noch eingehender Versuche bedürfen, um über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion ein klares Bild zu gewinnen.

b) Benzolazo-β-naphthalin und dessen 1-Sulfonsäure

Bei der oben erwähnten Darstellung der 2,3-Carbazol-1-sulfonsäure zeigten sich gewisse Erscheinungen, die seinerzeit[2]) nicht beobachtet wurden, jedoch für den Verlauf der Carbazolreaktion recht wertvolle Hinweise liefern. Die Kondensation wurde in der vorgeschriebenen Weise eingeleitet. Nach beendeter Reaktion sollte die Masse alkalisch gemacht und überschüssiges Phenylhydrazin mit Wasserdampf abgetrieben werden. Das freie Pheno-2,1-naphthocarbazol bzw. die 2,3-Carbazol-1-sulfonsäure war dann aus dem Destillationsrückstand zu isolieren. Bei der Nacharbeitung stellte sich heraus, daß bei der alkalischen Behandlung ein neuer, intensiv gelber Körper entstand, dessen Bildung seinerzeit, wahrscheinlich wegen zu geringer Alkalität, ausblieb. Nähere Prüfung zeigte, daß, soweit sich Carbazolderivate bildeten, diese sich quantitativ bereits im bisulfitischen Reaktionsgemisch abschieden, und zwar nicht als Carbazol-N-sulfonsäuren, sondern als freies Pheno-2,1-naphtho-carbazol bzw. als Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure:

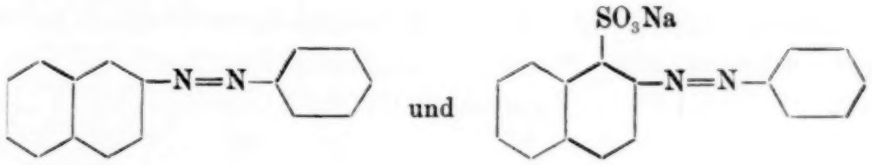


[1]) Mont. Scient. **1886**, S. 319; Ber. **18**, 1479, 3140 (1885); **32**, 3191 (1899); dies. Journ. [2] **81**, 32 (1910); **33**, 1312 (1900).

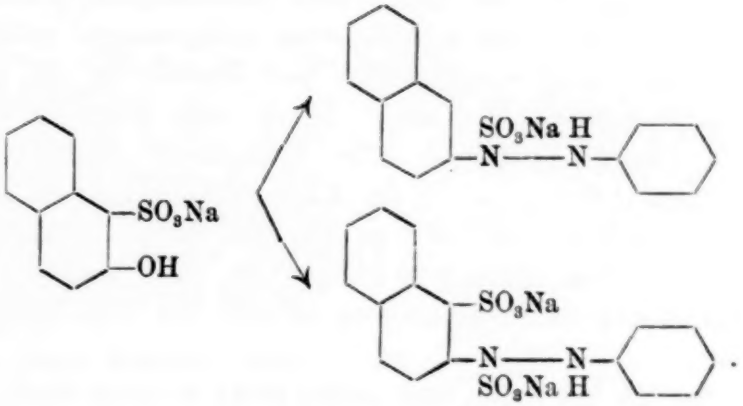
[2]) Bucherer u. Sonnenburg, a. a. O., S. 29.

Dieser Befund steht in auffälligem Gegensatz z. B. zu dem Ergebnis bei der Kondensation von 2,3-Oxynaphthoesäure mit Phenylhydrazin, wobei die 2,1-Carbazol-N-sulfonsäure entsteht. Es liegen indessen noch zu wenig vergleichbare Ergebnisse vor, um hieraus Schlüsse auf den wahren Charakter dieser sogenannten N-Sulfonsäuren zu ziehen.

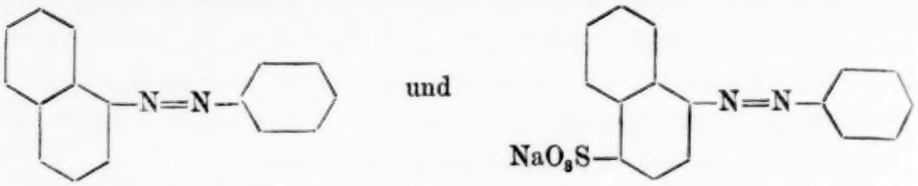
Aus dem carbazolfreien Filtrat (vgl. oben) ließen sich nun, neben Spuren von 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-N-sulfonsäure, nach dem Übersättigen mit Alkali in mehr oder minder großer Ausbeute — indirekt proportional der Reaktionsdauer — zwei gelbrote Körper gewinnen. Zugabe von Alkali in der Kälte wirkte scheinbar nur aussalzend; erst in der Hitze färbte sich die ausgefällte, ursprünglich farblose Masse tiefgelb. Kochte man vor der alkalischen Behandlung sauer, so waren bei nachherigem Alkalischmachen diese Körper nicht mehr zu isolieren. Nach sorgfältiger Reinigung erwiesen sich die neuen Verbindungen durch Analyse und Reaktionen als ätherlösliches Benzolazo-β-naphthalin und ätherunlösliches, wasser- und alkohollösliches benzolazo-β-naphthalin-1-sulfonsaures Natrium:



Die oben erwähnte fast weiße Abscheidung darf man daher wohl als ein Gemisch der Zwischenstufen der Azokörper, nämlich der Hydrazo-N-sulfonsäuren, auffassen:

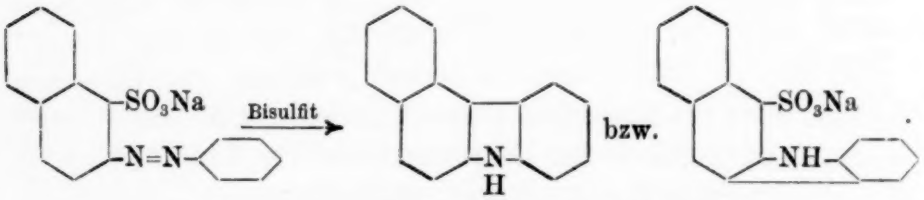


Bisher waren nur Benzolazo-α-naphthaline[1]) bekannt, z. B.



zum erstenmal ist hier die Isolierung der entsprechenden Verbindungen der β-Reihe gelungen. Bezüglich der Phenylhydrazin-Bisulfitkondensationen wurde bisher angenommen, daß α-Derivate des Naphthalins (abgesehen von α-Naphthol und 1,5-Naphthylaminsulfonsäure) in der Regel Hydrazo- bzw. Azoverbindungen, aber keine Carbazole liefern; während umgekehrt β-Derivate Carbazole bilden, ohne daß Hydrazo- bzw. Azokörper faßbar sind. Nunmehr wurden bei einem β-Derivat sowohl Azokörper wie Carbazole isoliert.

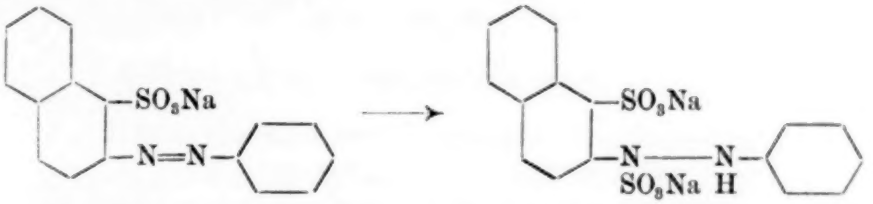
Es drängte sich die Frage auf, ob diese Azoverbindungen bzw. die entsprechenden Hydrazo-N-sulfonsäuren End- oder Zwischenprodukte sind. Das Experiment entschied für den zweiten Fall. Kocht man Benzolazo-β-naphthalin-1-sulfonsäure mit Bisulfit, so tritt quantitative Umsetzung zu Pheno-2,1-naphthocarbazol bzw. Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure ein:



Bemerkenswert ist dabei eine Zwischenstufe, die zwar nicht isoliert, aber durch Reaktionen nachgewiesen wurde. Es ist dies das Anlagerungsprodukt von Bisulfit an die Benzolazo-β-naphthalin-1-sulfonsäure. Nach dem Lösen in Bisulfit erleidet dieser Azokörper eine bedeutende Farbaufhellung. Durch Zugabe von Alkali in der Kälte scheidet sich ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag ab, der beim Erwärmen den intensiv gelbroten Azokörper regeneriert. Die erwähnte starke Farbaufhellung in Bisulfitlösung spricht für eine Anlagerung

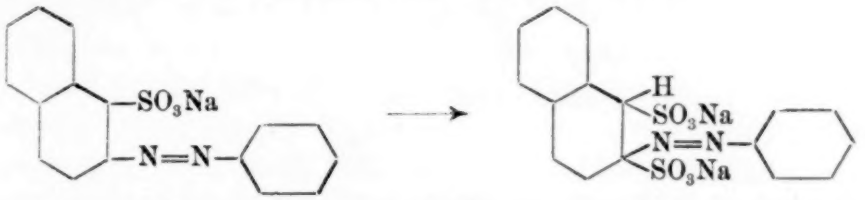
[1]) Ber. **23**, 145 (1890); dies. Journ. [2] **81**, 21 u. 27 (1910).

von Bisulfit an die Azogruppe, d. h. für die Bildung einer Hydrazo-N-sulfonsäure:

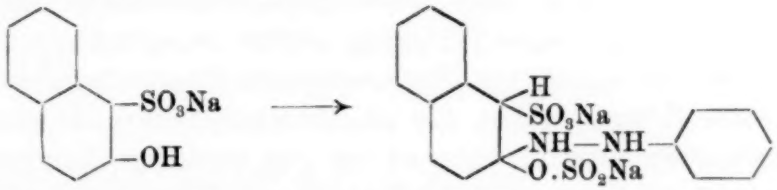


Der Körper wäre dann analog konstituiert wie die bei der Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit entstehende hypothetische Hydrazo-N-sulfonsäure.

Sieht man dagegen, mit Woroshtzow[1]), die Einwirkung von Bisulfit auf Azoverbindungen als Anlagerung an ein ketoid konstituiertes Naphthylaminderivat an, so müßte die Azogruppe erhalten bleiben und damit wohl auch die Farbe:



Dieser Körper müßte außerdem wesentlich verschieden sein von der durch Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit erhaltenen Verbindung (Woroshtzowscher Formulierung):

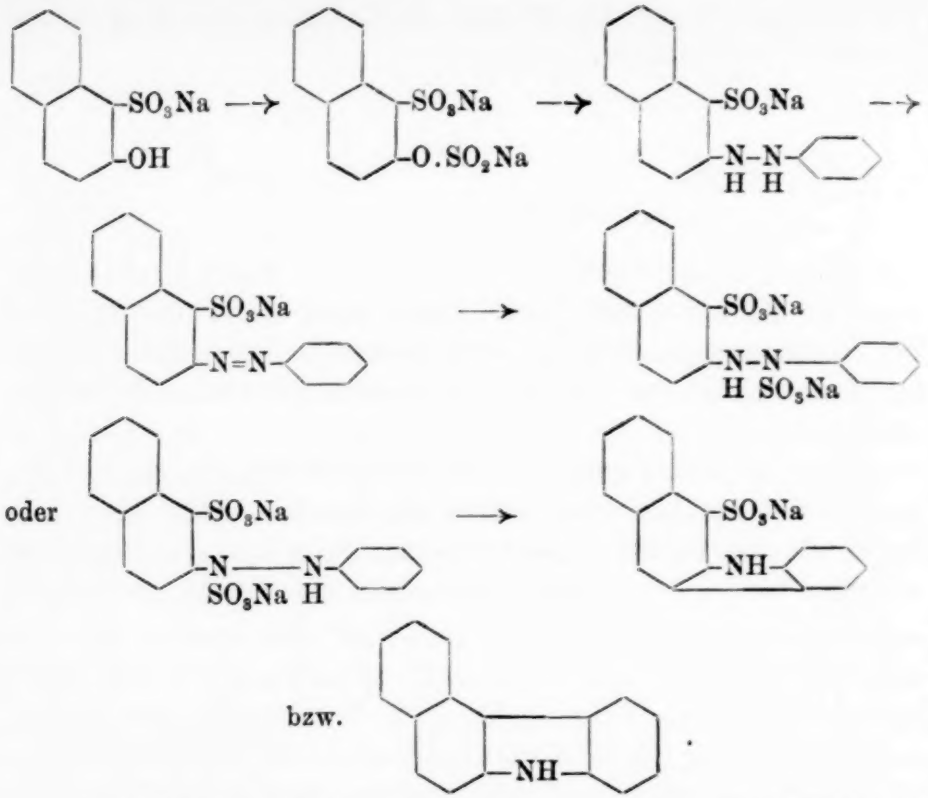


Nach obigen Versuchen scheint die Auffassung, wonach eine Anlagerung an die Azogruppe stattfindet, größere Berechtigung zu haben. Allerdings ist zweifelhaft, ob eine Entscheidung in diesen Fragen auf rein chemischem Wege möglich ist. Welcher Art sie aber sein mag, sie wird gleichzeitig entscheiden über das von Bucherer und Seyde[2]) aufgestellte Carbazol-Reaktionsschema:

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1922**, III, 504.

[2]) Dies. Journ. [2] **75**, 409ff. (1908).



Jedenfalls ist die in diesem Schema liegende Möglichkeit, von einem Azokörper zum Carbazol zu kommen, durch obigen Versuch erwiesen worden. Das berechtigt dazu, auch im bisulfitischen Naphthol-Phenylhydrazin-Reaktionsgemisch intermediär die Bildung eines Azokörpers anzunehmen und dadurch eine brauchbare Erklärung dafür zu schaffen, warum bei der Kondensation von Naphtholen mit Phenylhydrazinen sich stets Körper bilden, die als Hydrazo-N-sulfonsäuren aufgefaßt werden müssen, während bei den analogen Umsetzungen mit primären Aminen keine Zwischenprodukte mit leicht abspaltbarer Sulfogruppe faßbar sind.

Der Versuch, das Benzolazo-β-naphthalin in derselben Weise wie die 1-Sulfonsäure mit Bisulfit in Carbazol überzuführen, gelang nicht. Wahrscheinlich liegt das an der völligen Unlöslichkeit dieser Azoverbindung. Auch eine Reduktion zur Hydrazoverbindung, wie bei Azobenzol[1]), war nicht bemerkbar. Es wurde lediglich, durch den Nachweis von

[1]) Dies. Journ. [2] **81**, 32 (1910).

β-Naphthylamin und Anilin, eine im geringen Maße eingetretene reduktive Spaltung des Körpers festgestellt.

Experimenteller Teil

1-Kondensation von 2,8-Naphtholsulfonsäure mit p-Phenylendiamin und Bisulfit

15,5 g 2,8-Säure (73,5 prozent.) wurden mit 5,5 g p-Phenylendiamin ($^1/_{20}$ Mol.) und 105 ccm Bisulfitlösung (32 prozent.) am Rückfluß gekocht. Es trat zunächst unter schwacher Grünfärbung Lösung ein, nach einer Stunde begann Abscheidung eines hellgrünen Niederschlages, der heftiges Stoßen verursachte. Es wurde daher nach 3 Stunden die Reaktion unterbrochen, vom Ausgeschiedenen abfiltriert (13 g) und das Filtrat weitere 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren der Ausscheidung (weitere 2 g) wurde das wasserunlösliche Reaktionsprodukt wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 15 g = 90% der Theorie. In dem Filtrat des Reaktionsgemisches war durch Sauer–alkalisch–sauer–Kochen kein Schwefligsäureester mehr nachzuweisen, p-Phenylendiamin nur in Spuren.

Die p-Amino-phenyl-β-naphthylamin-8-sulfonsäure hatte sich als freie Säure abgeschieden. Sie war in frischem Zustande graugrün und wurde an der Luft grau. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit war sie aus Wasser nicht umzukrystallisieren. Durch mehrmaliges Lösen in Soda, Entfärben mit Hydrosulfit und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure wurde das Produkt analysenrein gewonnen als graues amorphes Pulver.

0,188 g Subst.: 14,7 ccm N (21,5°, 762 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$ (Mol. 314) Ber. N 8,92 Gef. N 8,86

Bemerkenswert ist die Schwerverbrennlichkeit dieser Substanz, wie auch der analog konstituierten unten beschriebenen. Bei der Stickstoffanalyse wurde daher neben Kupferoxyd noch Bleichromat verwendet. Die Säure ist diazotierbar, aber nicht kupplungsfähig. Um die Sulfogruppe abzuspalten, wurde die Säure mit verdünnten und konz. Mineralsäuren gekocht. 75 prozent. Schwefelsäure war bei 6 stündiger Behandlung auf dem Wasserbade ohne Einfluß, ebenso bei 2—3 stündigem Er-

hitzen auf 150°. 10 prozent. Salzsäure führte bei 12 stündigem Erhitzen zu einem Produkt, das nur noch teilweise sodalöslich war.

2. Kondensation von 2,8-Naphtholsulfonsäure mit Acetyl-p-phenylendiamin und Bisulfit

15,5 g 2,8-naphtholsulfonsaures Natrium (73,5 prozent.) wurden mit $^1/_{20}$ Mol. = 7,5 g Acetyl-p-phenylendiamin und 105 ccm Bisulfitlösung (32 prozent.) am Rückflußkühler gekocht. Es trat, mit hellbrauner Farbe, Lösung ein, bis nach $1\,^1/_2$ Stunden eine hellgrüne Abscheidung begann, die immer stärkeres Stoßen verursachte. Es wurde nach 4 Stunden vom Ausgeschiedenen abgesaugt (10 g), dann nach weiteren 2 Stunden (3 g), schließlich nach 4 Stunden (2 g). Der hellgelbgrüne wasserunlösliche Niederschlag, der in Soda und Ammoniak grün löslich war, wurde durch mehrmaliges Lösen in Soda und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt, nachdem er vorher mit kochendem Wasser ausgewaschen war. An der Luft wird der Niederschlag bald grau. Nach der Analyse liegt vermutlich ein Gemisch von acetylierter und nichtacetylierter p-Aminophenyl-β-naphthylamin-8-sulfonsäure vor.

0,2129 g Subst.: 15,6 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{18}H_{16}O_4N_2S$ (Mol. 356) Ber. N 7,87 Gef. N 8,42

Um zu entscheiden, ob die Abspaltung der Acetylgruppe vor oder nach der Kondensation eintritt, wurde Acet-p-phenylendiamin mit Bisulfit einige Stunden gekocht. Der Rückstand des Ätherauszuges aus der gerade neutralen Flüssigkeit erwies sich nach seinem Schmelzpunkt (Mischprobe) als reines Acetyl-p-phenylendiamin. Ferner ließ sich auch in der Mutterlauge des Reaktionsgemisches aus 2,8-Naphtholsulfonsäure und Acetphenylendiamin etwas Acet-p-phenylendiamin nachweisen (Schmelzpunkt), hingegen kein Phenylendiamin. Man muß daher annehmen, daß sich erst nach der Kondensation die Acetylgruppe teilweise abspaltet. Die in der 8-Stellung befindliche Sulfogruppe war in dem vorliegenden Gemisch der beiden Sulfonsäuren durch Erhitzen mit Säuren ebensowenig abspaltbar wie bei dem vorigen Versuch.

Die Substanz ist unter den üblichen Bedingungen nicht kupplungsfähig, wenig diazotierbar.

3. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit p-Phenylendiamin und Bisulfit

13,5 g 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium (90 prozent.) wurden mit 5,4 g p-Phenylendiamin ($^1/_{20}$ Mol.) und 100 ccm Bisulfitlösung (32 prozent.) am Rückflußkühler gekocht. Es entsteht eine dunkle, grünliche Lösung. Nach 1 Stunde begann Krystallabscheidung (grau), nach 4 Stunden wurde der Versuch wegen starken Stoßens des Reaktionsgemisches unterbrochen. Beim Abkühlen verstärkte sich die Abscheidung noch. Es wurden 8 g abgesaugt. Dann wurde noch 6 Stunden weitergekocht (6 g). Je nach dem das Reaktionsgemisch längere oder kürzere Zeit stand, war mehr oder weniger gute Krystallbildung zu beobachten. Die graugrüne p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure färbt sich an der Luft grau. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich, in Soda graugrün, daraus durch Kochsalz aussalzbar. Zur Reinigung wurde gut mit Wasser ausgewaschen, dann in wenig Soda gelöst, auf ein großes Volumen (mindestens $1\,^1/_2$ Liter) mit Wasser verdünnt und kalt vorsichtig mit Essigsäure gefällt. Auf diese Weise ließ der Körper sich in Form farbloser feiner Krystallnadeln gewinnen:

0,1904 g Subst.: 14 ccm N (11°, 770 mm). — 0,1698 g Subst.: 0,1248 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$ (Mol. 314)	Ber. N 8,92	S 10,19
	Gef. „ 8,84	„ 10,09

Ausbeute: 14 g = 83,3 % der Theorie. Danach sind nicht umgesetzt etwa 2 g 2,1-Säure = etwa 1,2 g β-Naphthol. Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge, in der übrigens kein Schwefligsäureester mehr nachzuweisen war, wurden durch Erhitzen mit Säure 0,6 g β-Naphthol gewonnen. Wurde die p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure mit etwa 7 prozent. Salzsäure gekocht, so trat in wenigen Minuten Abspaltung der in 1-Stellung befindlichen Sulfogruppe ein. Die Säure kuppelt nicht mit diazotiertem p-Nitranilin. Sie ist diazotierbar, liefert aber mit R-Salz keinen reinen Farbstoff.

Einwirkung von Formaldehyd auf die p-Amino-phenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure

Um die für die Azokupplung hinderliche freie Aminogruppe zu verschließen, wurde die wäßrige Suspension der

p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure in der Hitze mit Formaldehyd behandelt. Es trat sofort Reaktion ein unter Bildung eines grauvioletten Niederschlages, der in Ammoniak und Alkali unlöslich, in heißer Salzsäure ebenso wie in kalter konz. Schwefelsäure gelb löslich war. Im Filtrat konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden. Über die vermutliche Konstitution des Körpers vgl. theor. Teil.

4. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Acet-p-phenylendiamin und Bisulfit

13,6 g 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium (90 prozent) = $^1/_{20}$ Mol. wurden mit wenig Wasser und 100 ccm Bisulfitlösung (32 prozent.) auf dem Wasserbade bis zur völligen (rötlichen) Lösung erwärmt. Nach Zugabe von 7,5 g Acetyl-p-phenylendiamin wurde 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde zunächst klar mit brauner Farbe, bis nach Verlauf zweier Stunden sich ein Niederschlag abzuscheiden begann. Nach 6 Stunden wurde unterbrochen und erkalten gelassen. Die geringe Abscheidung hatte sich am Boden des Gefäßes als halbstarre ölige grünliche Masse zusammengeballt, von der die überstehende Flüssigkeit abgegossen werden konnte. Aus ihr wurde durch Aussalzen mit Kochsalz noch eine gewisse Menge eines Kondensationsproduktes gewonnen, das sich mit der öligen Abscheidung als identisch erwies. Das Bisulfit- und Kochsalzhaltige Filtrat wurde weitere 4 Stunden gekocht, ohne daß die Bildung neuer Mengen des Kondensationsproduktes zu beobachten war. Beim Sauer–alkalisch–sauer–Kochen einer Probe war nur ganz geringe SO_2-Esterbildung nachzuweisen, trotzdem sich noch viel unveränderte 2,1-Naphtholsulfonsäure neben p-Aminoacetanilid feststellen ließ. Die oben erwähnte ölige Masse, die bei längerem Stehen erstarrte, wurde mit dem durch Aussalzen gewonnenen Niederschlag vereinigt und in Wasser gelöst. Durch mehrfach wiederholtes Lösen und Aussalzen wurde der Körper gereinigt, d. h. dieser Prozeß wurde so lange durchgeführt, bis keine Beimengung von 2,1-naphtholsulfonsaurem Natrium mehr nachgewiesen werden konnte.

Der Nachweis von 2,1-Säure ist sehr empfindlich, wie durch folgende Kontrolle festgestellt wurde: Es wurde 1 Teil dieser Säure mit 20 Teilen der obigen gereinigten Acetamino-

phenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure, in der also keine 2,1-Säure nachgewiesen werden konnte, in Wasser gelöst und mit Soda versetzt. Nach Zugabe von diazotiertem p-Nitranilin färbte sich die Lösung schwach gelbgrün. Betupfte man eine Aufgußprobe auf Papier mit verdünnter Salzsäure, so war zunächst intensive Pararotbildung[1]) zu beobachten, die allmählich jedoch einer Violettfärbung Platz machte, die vom äußeren Ring nach innen fortschritt. Bei dem parallelen Versuch ohne 2,1-Naphtholsulfonsäure war keine Pararotbildung, sondern lediglich die Violettfärbung zu beobachten. Auf eine Analyse des Körpers wurde verzichtet, da er sich in seinen Eigenschaften mit dem unten beschriebenen Produkt aus p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure und Essigsäureanhydrid als vollkommen identisch erwies.

5. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit p-Aminosalicylsäure (COOH:OH:NH_2 = 1:2:5) und Bisulfit

Der Ansatz aus 13,6 g 2,1-naphtolsulfonsaurem Natrium 90 prozent.) = $^1/_{20}$ Mol., 100 ccm Bisulfitlösung (32 prozent.) und etwas Wasser wurde auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 8 g p-Aminosalicylsäure wurde 10 Stunden am Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten die fast klare Lösung mit Kochsalz ausgesalzen (13 g Rohausbeute). Das Filtrat, in dem noch ziemlich viel 2,1-Naphtholsulfonsäure nachzuweisen war, wurde noch 8 Stunden gekocht, ohne daß sich eine weitere nennenswerte Bildung von Kondensationsprodukt feststellen ließ. Das obige, als Natriumsalz abgeschiedene Reaktionsprodukt war noch stark mit 2,1-Säure verunreinigt. Infolge der leichten Aussalzbarkeit des p-Aminosalicylsäurederivates war seine Reinigung nicht schwierig. Auf möglicherweise vorhandene p-Aminosalicylsäure wurde durch Diazotierung und nachherige Kupplung mit R-Salz geprüft.

Die Analyse des reinen Produktes stimmt auf das Dinatriumsalz:

0,1841 g Subst.: 5,2 ccm N (10°, 766 mm). — 0,1668 g Subst.: 0,0944 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{11}O_6NSNa_2$	Ber. N 3,47	S 7,94
	Gef. „ 3,39	„ 7,77

[1]) Vgl. Bucherer u. Möhlau, dies. Journ. [2] **131**, 247 ff. (1931).

Die in glänzenden farblosen Täfelchen krystallisierende Substanz kuppelt nicht mit diazotiertem p-Nitranilin.

6. Acetyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure

15 g gereinigte p-Amino-phenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure wurden in 300 ccm Wasser mit Soda gerade gelöst, dann wurde noch so viel Soda zugegeben, daß nach vorsichtiger Zugabe von etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid das Reaktionsgemisch stets alkalische Reaktion zeigte. Die Umsetzung ist bei Erwärmen auf etwa 60° innerhalb $^3/_4$ Stunde beendet. Das Ende der Acetylierung wurde daran erkannt, daß eine Probe des Reaktionsgemisches sich nicht mehr diazotieren und mit R-Salz kuppeln ließ. Nach dem Erkalten, wobei sich ein grünlicher Niederschlag abzuscheiden begann, wurde vollends ausgesalzen. Das grünliche Natriumsalz der Acetyl-p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure ist in Wasser leicht löslich, kann aber durch fraktioniertes Aussalzen von etwa anhaftendem, noch leichter löslichem Natriumsalz des Ausgangsproduktes befreit werden. Die analysierte Substanz enthält anscheinend noch etwas Kochsalz.

0,1762 g Subst.: 10 ccm N (15°, 758 mm). — 0,1879 g Subst.: 0,1058 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{15}O_4N_2SNa$ (Mol. 378)	Ber. N 7,41	S 8,47
	Gef. „ 6,6	„ 7,73

Jedoch stimmt das Verhältnis N:S (ber. = 2:1, gef. = 2:1,03).

Der Körper kuppelt sehr energisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einem schwer löslichen violetten Farbstoff.

Auf demselben Wege und in ebenso glatter Weise wie die Acetylierung wurde die Benzoylierung der p-Aminophenyl-β-Naphthylamin-1-sulfonsäure bewirkt. Das erhaltene Na-Salz ist etwas schwerer in Wasser löslich; mit diazot. p-Nitranilin liefert es einen im Farbton ganz ähnlichen Farbstoff. Der Versuch wurde nur qualitativ durchgeführt.

7. p-Toluolsulfonyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure

Der Verschluß der p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure mit p-Toluolsulfochlorid erfolgte in derselben Weise wie die Acetylierung, nur daß nach Beendigung der Reaktion

noch so lange gekocht wurde, bis das überschüssige Sulfochlorid zerstört war, was ja leicht am Geruch festzustellen ist. Nach dem Erkalten fiel das Reaktionsprodukt in bläulichen schuppenförmigen Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zugabe von Carboraffin wurde das Na-Salz in farblosen glänzenden balkenförmigen Krystallen gewonnen.

0,1921 g Subst.: 9,3 ccm N (16°, 762 mm). — 0,1870 g Subst.: 0,1768 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{19}O_5N_3S_2Na$ (Mol. 490)	Ber. N 5,72	S 13,06
	Gef. „ 5,63	„ 12,99

Durch kalte konz. Schwefelsäure wurde der Toluolsulfonylrest, im Gegensatz zu dem Verhalten der meisten anderen mit Toluolsulfochlorid verschlossenen Amine, nicht abgespalten. Wenigstens konnte dies hier, wenn überhaupt, nur in geringem Maße eingetreten sein, wie die unveränderte Kupplungsfähigkeit des Körpers nach der Schwefelsäurebehandlung zeigte.

Farbstoffe aus Acyl-p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß die Kupplung in bicarbonatischer Lösung sehr langsam eintrat, beim Toluolsulfonylderivat überhaupt nicht, in acetatischem Medium etwas schneller und sehr glatt in acetatisch-essigsaurem bzw. in schwach mineralsaurem Medium für die Toluolsulfonylverbindung. Umgekehrt zeigte sich, daß bei Überschuß an Diazokomponente die Zerstörung des gebildeten Farbstoffs am leichtesten in saurer, dann in acetatischer, am spätesten in bicarbonatischer Lösung eintrat. Der Hauptwert bei der Farbstoffdarstellung ist darauf zu legen, daß die angewandten Acylaminophenyl-β-naphthylaminsulfonsäuren in reiner Form vorliegen, und nicht etwa vermischt mit den entsprechenden nicht acylierten Verbindungen. Da die letzteren nicht normal kuppeln, so führt dies bei Zugabe von diazotierter Sulfanilsäure zu Nebenreaktionen, die eine spätere Reinigung des Hauptproduktes fast unmöglich machen. Die Farbstoffkupplung verläuft unter geeigneten Bedingungen in allen Fällen quantitativ. Der Farbstoff aus Benzoyl-p-Aminophenyl-β-Naphthylamin-1-sulfon-

säure wurde nicht in reiner Form dargestellt. Doch zeigte sich in vergleichenden Versuchen, daß er hinsichtlich der Bildungsweise und seiner Hauptmerkmale mit dem Acetyl- und Toluolsulfonylfarbstoff übereinstimmte.

8. Sulfanilsäure-diazo-acetyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure

Das Natriumsalz der Acetyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure wurde in Wasser unter Zugabe von etwas Acetat klar gelöst und mit Essigsäure bis zur lackmussauren Reaktion versetzt. Darauf wurde unter beständigem Rühren der Hauptteil der berechneten Menge getrockneter Diazo-sulfanilsäure zugegeben. Es trat sofort unter intensiver Rotfärbung Farbstoffbildung ein. Der Farbstoff blieb dabei größtenteils gelöst. In kleinen Anteilen wurden schließlich die noch erforderlichen Mengen diazotierter Sulfanilsäure zugegeben. Beim Aussalzen fiel der Farbstoff als dunkelroter amorpher, etwas klebriger Niederschlag aus. Im Filtrat konnten reichliche Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden. Nach zweimaligem Lösen in dünner Soda und Fällen mit gesättigter Kochsalzlösung in der Kälte war der Körper analysenrein.

0,1313 g Subst.: 12,5 ccm N (12°, 759 mm). — 0,1673 g Subst.: 0,0780 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{20}O_4N_4SNa$ (Mol. 482) Ber. N 11,62 S 6,64
Gef. „ 11,23 „ 6,4

N : S ber. = 4:1, gef. = 4,01:1 (vgl. die Analyse auf S. 254)

Das Na-Salz liegt nach dem Trocknen als fast schwarze glänzende Masse mit muschligem Bruch vor, die sich im Mörser pulvern läßt. Es ist wie die freie Farbstoffsäure leicht wasserlöslich, mit klarer blaustichig roter Farbe. Der Aufguß auf Papier zeigt mit starken Mineralsäuren geringen Farbumschlag nach blauviolett, mit Alkali keine Veränderung. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett. Hydrosulfit in schwach alkalischer Lösung wirkte in der Kälte nicht ein, beim Kochen wurde der Körper zerstört unter Bildung eines unlöslichen gelblichen Reduktionsproduktes. Beim Erwärmen mit Bisulfit trat unter Braungelbfärbung allmählich Lösung ein. Durch Zugabe von Alkali oder kurzes Kochen mit verdünnten Säuren war der

Farbstoff regenerierbar; bei längerer Einwirkung von Bisulfit in der Hitze wurde er dagegen tiefergreifend verändert. Es fiel dann beim Ansäuern des Reaktionsgemisches ein in Ammoniak rostbraun löslicher Körper aus, der mit Hydrosulfit verküpbar war. Im Filtrat war Sulfanilsäure nachzuweisen, aber kein Ammoniak. Der ausgeschiedene Körper hatte Ähnlichkeit mit dem unten beschriebenen Kondensationsprodukt aus Orange II und Acet-p-phenylendiamin. (Über das Verhalten des Farbstoffs gegen Säuren und Alkalien vgl. unten.)

9. Sulfanilsäure-diazo-toluolsulfonyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure

Die Kupplung der Toluolsulfonyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure mit diazotierter Sulfanilsäure vollzog sich in ähnlicher Weise wie bei dem entsprechenden Acetylderivat (vgl. oben); nur wurde, statt Essigsäure, bis zur ausgesprochen kongosauren Reaktion Salzsäure zugegeben. Ferner erwies es sich bei der geringen Löslichkeit der Azokomponente als zweckmäßig, die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ungefähr 40° zu halten und entsprechende Anteile der Azo- und Diazokomponente nacheinander einzutragen. Große Sorgfalt ist zum Schluß wieder auf die Vermeidung eines Überschusses an diazotierter Sulfanilsäure zu verwenden. Bei Anwendung von 20 g obiger Sulfonsäure war die Kupplung in $1^1/_2$ Stunden beendet. Beim Erkalten schied sich der Farbstoff vollkommen aus. Er wurde noch zweimal aus dünner Sodalösung bei 40° mit Kochsalzlösung gefällt und lag dann analysenrein als lebhaft blaustichig rotes Pulver vor.

0,1931 g Subst.: 15 ccm N (12°, 770 mm). — 0,1734 g Subst.: 0,1734 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{23}O_5N_4S_2Na$ (Mol. 594)	Ber. N 9,43	S 10,77
	Gef. „ 9,3	„ 10,6

Na-Salz und freie Farbstoffsäure lösen sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, scheiden sich aber beim Abkühlen nicht von selbst aus. Die Lösungsfarbe (auch in konz. Schwefelsäure) und der Säureumschlag sind vollkommen die gleichen wie bei dem Acetylfarbstoff. Bei der Behandlung mit Hydrosulfit zeigte sich insofern ein Unterschied, als in der Hitze zwar auch ein gelbes Reduktionsprodukt entstand, das

aber löslich war und sich beim Stehen an der Luft wieder braunviolett färbte. Gegenüber Bisulfit verhielt sich der Farbstoff wie das Acetylderivat; nur daß das in der Hitze gewonnene Reaktionsprodukt sich in Ammoniak braunviolett löste. (Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien vgl. unten.)

10. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit

Diese Kondensation ist bereits von Bucherer und Sonnenburg (s. o.) untersucht worden und führte zur Bildung von Pheno-2,1-Naphthocarbazol neben Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure.

Es wurden nach der Vorschrift von Bucherer und Sonnenburg 28 g 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium (90 proz.) = $^1/_{10}$ Mol. mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung (32 prozent.) am Rückflußkühler 7 Stunden gekocht. Beim Erkalten schied sich ein größtenteils krystallinischer Niederschlag ab, von dem abfiltriert wurde. In dem Filtrat war 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-N-sulfonsäure nachzuweisen. Der Niederschlag wurde, nach dem Auswaschen mit Kochsalzlösung, mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dunkel gefärbter Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol einen farblosen Körper vom Schmp. 134° lieferte. Es lag also Pheno-2,1-naphthocarbazol vor; Ausbeute 3 g.

Der in Äther unlösliche Teil, der, in Wasser gelöst, eine intensive veilchenblaue Fluorescenz aufwies, wurde dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die glänzend schimmernden Krystallblättchen sind frei von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure und werden selbst aus sehr verdünnter Lösung durch wenig Natronlauge ausgefällt. Die Analyse stimmte auf die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure:

0,1097 g Subst.: 4,2 ccm N (19°, 752 mm). — 0,1608 g Subst.: 0,12 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{10}O_3NSNa$ (Mol. 319)	Ber. N 4,39	S 10,03
	Gef. „ 4,33	„ 10,28
N : S ber. = 1 : 1	gef. = 0,96 : 1	

Ausbeute 8 g = etwa 33% der Theorie.

Bucherer und Sonnenburg[1]) isolierten die beiden Carbazole erst nach der alkalischen Behandlung und nahmen, entsprechend ihren bisherigen Erfahrungen, auch im vorliegenden Falle als primäre Kondensationsprodukte Carbazol-N-sulfonsäuren an. Diese Annahme wird jedoch durch die hier beschriebene Abscheidung in der ursprünglichen Form und ihre Reindarstellung hinfällig.

Bei der alkalischen Aufarbeitung des Filtrats vom Hauptprodukt erwies sich die Konzentration des angewandten Alkalis als wesentlich. Macht man das Filtrat gerade alkalisch, so fällt ein geringer weißer Niederschlag aus, der sich auch in der Kochhitze nicht verändert und bei weiterer Zugabe von Alkali wieder verschwindet. Es wurde in ihm neben der 2,1-Naphthol-sulfonsäure die bekannte Phenylhydrazin-N-sulfonsäure festgestellt. Ein ganz anderes Verhalten zeigt der Niederschlag, den man erhält, wenn man mit der Zugabe von starkem Alkali fortfährt, bis die Lösung etwa 10 prozentig an Natronlauge ist. Dann fällt in der Kälte ein dichter weißer Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf ungefähr 80° intensiv goldgelb färbt. Gleichzeitig bildet sich in geringen Mengen ein rötliches Öl, das beim Erkalten fest wird. Die Ausscheidung wurde abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion mit Kochsalzlösung gewaschen. Aus dem Filtrat war durch weitere Zugabe von Natronlauge nichts mehr zu fällen. Das gelbe, etwas zähe Produkt wurde getrocknet und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein rötliches Öl, das an der Luft in groben, roten, etwas klebrigen Krystallnadeln erstarrte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 70 prozent. Alkohol zeigte der in lebhaft rötlichgelben Nädelchen krystallisierende Körper den konstanten Schmp. 84°. Die Analyse läßt auf Benzolazo-β-naphthalin schließen:

0,1141 g Subst.: 11,6 ccm N (12°, 760 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$ (Mol. 232) Ber. N 12,07 Gef. N 12,01

Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Hellgelb übergeht. Beim Kochen mit etwa 15 prozent. Bisulfitlösung wurde der ungelöste Körper

[1]) A. a. O.

kaum angegriffen. Es wurde im Reaktionsprodukt neben Spuren von Anilin eine geringe Menge β-Naphthylamin festgestellt, kenntlich an seinem R-Salzfarbstoff. Dieser Befund spricht dafür, daß Benzolazo-β-naphthalin vorliegt.

Der in Äther unlösliche Rückstand (vgl. o.) wurde nach dem Lösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei jedesmal mit Äther nachgewaschen wurde. Der schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche gelbrote Körper wurde dabei in glänzenden stäbchenförmigen Krystallen erhalten und als das Na-Salz der Benzolazo-β-naphthalin-1-sulfonsäure erkannt.

0,1496 g Subst.: 10,7 ccm N (14°, 760 mm). — 0,1867 g Subst.: 0,1286 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}O_3N_2SNa$ (Mol. 334)	Ber. N 8,39	S 9,58
	Gef. „ 8,37	„ 9,46

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 6 g = etwa 17% der Theorie. Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, die bei Verdünnung mit Wasser in Gelb übergeht. Auf Papier gegossen zeigt die wäßrige Lösung eine grünlichgelbe Farbe, die mit Salzsäure nach Rötlichbraun umschlägt. Bei der Reduktion mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung trat sofort Entfärbung ein. Als Reduktionsprodukte wurden Anilin und β-Naphthylamin-1-sulfonsäure durch ihre R-Salzfarbstoffe nachgewiesen.

Zusammenfassend ist über die Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin in Bisulfitlösung zu sagen, daß kürzere Reaktionsdauer die Ausbeute an Azo-produkten, längere die an Carbazolen steigert. Doch wächst letztere nicht in dem Maße, daß nicht auch nach 25 stündiger Reaktionsdauer noch Azokörper nachzuweisen wären. Anderseits erhöht die Unterbrechung der Reaktion schon nach 4 Stunden die Ausbeute an Benzolazonaphthalinen nicht über 30%. Soweit Carbazole gebildet wurden, schieden sie sich so gut wie quantitativ aus der Reaktionslösung aus.

11. Einwirkung von Bisulfit auf benzolazo-β-naphthalin-1-sulfonsaures Natrium

4 g benzolazo-β-naphthalin-1-sulfonsaures Natrium wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm Bisulfitlösung

(32 prozent.) versetzt. Es trat, zumal in der Hitze, Hellerfärbung zu einem fahlen Gelb ein. Doch konnte, selbst nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, durch Zugabe von Alkali immer noch unveränderte Benzolazo-β-naphthalin-1-sulfonsäure festgestellt werden. Nach 10 stündigem Kochen wurde erkalten gelassen, wobei die Krystallabscheidung sich verstärkte. Es wurde abfiltriert und der graugrüne Rückstand mit Kochsalzlösung gewaschen. Seine weitere Reinigung geschah in derselben Weise wie bei dem obigen Kondensationsprodukt aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin und führte zu demselben Ergebnis. Es konnte das Pheno-2,1-naphthocarbazol durch den Schmelzpunkt und die Liebermannsche Carbazolreaktion, die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure durch ihre Eigenschaften und die S-Analyse einwandfrei identifiziert werden. In dem Filtrat vom Reaktionsprodukt wurde mit Alkali reichliche Ammoniakentwicklung festgestellt. Benzolazonaphthalinsulfonsäure war nicht mehr nachzuweisen.

12. Darstellung des Farbstoffes aus Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure

Die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure besitzt ein ziemlich geringes Kupplungsvermögen. Mit diazotiertem p-Nitranilin setzt sie sich leichter um als mit diazotierter Sulfanilsäure. Ihre geringe Löslichkeit in kaltem Wasser verlangsamt die Reaktion bedeutend. Auf Grund von Vorversuchen wurde gefunden, daß in bicarbonatischem oder acetatischem Medium (bei Anwendung trockner, d. h. säurefreier Diazosulfanilsäure) keine normale Kupplung eintritt, wohl aber bei acetatisch-essigsaurer oder noch besser bei mineralsaurer Reaktion. Schließlich wurde wie folgt verfahren:

5 g pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsaures Natrium wurden mit etwas Natriumacetat in Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen bis zu ausgesprochen kongosaurer Reaktion mit Salzsäure versetzt. Natürlich trat dabei wieder eine teilweise Ausfällung ein. Darauf wurde die berechnete Menge vorsichtig getrocknete Diazosulfanilsäure zugegeben und unter ständigem Rühren (Rührwerk) bis 60° erwärmt. Nach einer halben Stunde war die Kupplung so gut wie quantitativ er-

folgt. Beim Erkalten schied sich der gebildete Farbstoff, der schon in der Wärme teilweise ausfiel, vollkommen ab. Er wurde abfiltriert; in dem Filtrat konnten reichliche Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden. Die freie Farbstoffsäure, die in braunroten Krystallen mit starkem Oberflächenglanz erhalten wurde, ist in Wasser sehr schwer und selbst in Soda nicht leicht löslich. Ihr ziegelrotes Natriumsalz wurde mehrmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz umkrystallisiert und analysiert:

0,1931 g Subst.: 15 ccm N (12°, 765 mm). — 0,1588 g Subst.: 0,0815 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{14}O_3N_3SNa$ (Mol. 423)	Ber. N 9,93	S 7,57
	Gef. „ 9,24	„ 7,05
N : S ber. = 3 : 1	gef. = 3 : 1	

Der Farbstoff gibt eine orangerote ammoniakalische Lösung und einen fast rein blauen Umschlag mit Mineralsäure. In konz. Schwefelsäure ist er blauviolett löslich. Er nimmt beim Kochen mit verdünnten Säuren (über Braunrot) fast dieselbe Farbe an, indes ohne nennenswert in Lösung zu gehen. Kochen mit Alkali, selbst Soda, verändert den Körper offenbar hinsichtlich Farbumschlag und Löslichkeit; doch sind eingehendere Versuche darüber noch nicht angestellt worden. Durch Reduktion mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung wurde ein unlöslicher gelber Körper erhalten, der, abgesaugt, beim Trocknen an der Luft zum Verharzen neigte. Der Farbstoff war mit Bisulfit allein, selbst bei langem Kochen, nicht in Lösung zu bringen. Erst nach geringem Zusatz von Pyridin wurde das erreicht und darauf längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung blieb gelbrot gefärbt, der Aufguß auf Papier war gelb und wurde durch Natronlauge nach Orangerot verändert, durch Säure nach Grauschwarz. Gab man zu der bisulfitischen Lösung schnell einen großen Überschuß an Säure unter gleichzeitigem Kochen, so fiel ein brauner Niederschlag, der zum großen Teil unverändertes Ausgangsmaterial darstellte, zum kleineren aber einen ammoniakunlöslichen Körper. Dieser war in verdünntem Ätzalkali braun löslich, gab mit Salzsäure einen gelben Farbumschlag und zeigte alle Eigenschaften des Naphthochinoncarbazols (vgl. Gelb 4 und Salzsäure).

13. Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit

35 g Orange II wurden mit 250 ccm 33prozent. Bisulfitlösung auf dem Dampfbad bis zur Lösung erwärmt. Nach Zugabe von 11 g p-Phenylendiamin wurde 4 Stunden am Rückflußkühler oder ungefähr 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. In beiden Fällen war nach den angegebenen Zeiten das Reaktionsgemisch von gleicher Art, nämlich eine fast klare graugrüne Lösung. Es wurde darauf kalt mit Alkali übersättigt, wobei tiefbraune Färbung eintrat. Nach 12stündigem Stehen wurde angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Im Filtrat wurden Ammoniak und Sulfanilsäure nachgewiesen. Der Niederschlag bildet ein in Wasser unlösliches blaues Pulver, das in Ammoniak mit blauvioletter Farbe löslich ist und geringen Säureumschlag nach Blau zeigt. Die Lösungsfarbe in Ätzalkali ist je nach der Konzentration des Alkalis blauviolett bis schmutzig braunviolett. Beim Kochen entweicht Ammoniak. In alkalischer Hydrosulfitlösung wird der Körper augenblicklich reduziert, an der Luft kehrt seine Farbe ebenso schnell zurück. In konz. Schwefelsäure löst er sich grün, auf Zusatz von Wasser tritt Violettfärbung ein.

Durch Kochen mit Salzsäure oder Bisulfit wurde keine Veränderung hervorgerufen; der Körper wurde mehrmals aus dünner Sodalösung ausgesalzen und dann der Analyse unterworfen:

0,1970 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 759 mm). — 0,1992 g Subst.: 0,1616 $BaSO_4$.

Gef. N 6,2 S 11,14

N : S = 1,27 : 1 bzw. = 5,08 : 4

Bei der Kondensation von Orange II mit Acet-p-phenylendiamin wurde ein ganz analoger Körper erhalten. Er unterschied sich von dem obigen lediglich durch seine braune Lösungsfarbe in Soda, die mit Salzsäure etwas nach Rot umschlug.

14. Versuche zur Verseifung der Acyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-azofarbstoffe

Um die weiter oben beschriebenen acylierten Azofarbstoffe (Formeln vgl. S. 256 u. 257) zu entacylieren, wurden Ver-

seifungsversuche mit Alkali und Säure gemacht. Wegen der leichten Aussalzbarkeit der Farbstoffe wurde 3—4 prozent. Natronlauge verwendet, in der sie gerade löslich waren. Bei längerem Stehen in der Kälte oder Erwärmen bis 40° trat keine sichtbare Veränderung ein. Bei Siedetemperatur verwandelte sich der eine Teil des Acetylfarbstoffes in ein Azin, das sich mit dem unten beschriebenen, durch Säurewirkung entstandenen identisch erwies, der andere Teil zeigte noch alle Eigenschaften des Ausgangskörpers. Bei längerem alkalischen Kochen des Toluolsulfonylfarbstoffes war im Reaktionsgemisch etwas Sulfanilsäure nachzuweisen, die auf eine teilweise Zerstörung des Farbstoffes hinwies. Azinbildung wurde nicht beobachtet.

Bei der Einwirkung von Säuren verschiedener Konzentration und bei Temperaturen von 50—100° wurde, abgesehen von der obenerwähnten teilweisen Azinbildung, eine Veränderung des Farbtones nicht bemerkt. Da sich, wie unten gezeigt wird, herausstellte, daß sich Azin auch bildete — oder meist sogar leichter bildete —, solange der Acylrest noch im Molekül ist, haben wir von der Gewinnung der p-Amino-β-naphthylaminazofarbstoffe auf diesem Wege Abstand genommen.

15. Gewinnung von 2-Aminopheno-α,β-Naphthazin aus dem Acetyl- und dem p-Toluolsulfonyl-p-Aminophenyl-β-Naphthylaminoazofarbstoff

Die beiden Acylfarbstoffe zeigten gegenüber Säuren insofern verschiedenes Verhalten, als der Acetylfarbstoff viel energischer zur Azinbildung neigte, als das Toluolsulfonylderivat. Durch kalte konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure wurde der Acetylfarbstoff innerhalb eines Tages vollkommen in Azin verwandelt, der p-Toluolsulfonylfarbstoff nur zu einem ganz kleinen Betrage. 80 prozent. Schwefelsäure wirkte in beiden Fällen stärker: Bei dem Acetylprodukt war binnen 4 Stunden quantitative Umsetzung zu Azin zu beobachten, bei dem anderen erst nach einem Tage. Somit empfahl sich die 80 prozent. Schwefelsäure von selbst zur Azindarstellung, zumal sich die Farbstoffe in ihr glatt lösten, ohne daß eine Sulfonierung zu befürchten war, wie sie beim Arbeiten mit konz. Schwefel-

säure teilweise eintritt. Die Farbstoffe führten zu demselben Azin, wovon wir uns neben den allgemeinen Eigenschaften durch Schmelzpunktsbestimmung überzeugen konnten (eine Mischprobe gab keine Depression).

Zu den weiteren Versuchen wurde der Acetylfarbstoff benützt. Erfolgte die Azinbildung in der Kälte, so entstand ein Mischprodukt aus acetyliertem und freiem Aminoazin. Für diese Annahme sprachen der bei der Analyse erhaltene Stickstoffwert und der Umstand, daß der Körper durch Kochen mit verdünnten Säuren in ein Azin überzuführen war, das mit dem unten erhaltenen den gleichen Schmp. 302° zeigte.

Zur Darstellung des Aminoazins verfährt man daher so, daß man den trocknen Acetylfarbstoff in etwa der 30 fachen Menge 80 prozent. Schwefelsäure warm löst und die Temperatur 2—3 Stunden auf 70° hält. Die Reaktion zeigt sich bald durch den Farbumschlag der erst rotvioletten Lösung nach Gelbgrün an. Nach 3 Stunden läßt man erkalten und gießt das Umlagerungsprodukt in das 3—4 fache Volumen Wasser. Dabei tritt eine intensive rotviolette Färbung auf unter gleichzeitiger geringer Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages. Wird nun mit Ammoniak übersättigt, so fällt das Aminoazin aus der schwach hellgelben Lösung in bräunlichen Flocken aus. Nach kurzem Aufkochen wird heiß filtriert und der Rückstand getrocknet. Im Filtrat läßt sich Sulfanilsäure nachweisen. Das Azin ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin und Aceton, sehr schwer löslich. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man es in regelmäßigen, rechteckigen, mattgolden glänzenden Krystallen vom Schmp. 302°. Die Analyse stimmte auf ein Aminophenonaphthazin. (Über die Stellung der Aminogruppe siehe theoretischen Teil.)

0,1322 g Subst.: 18,9 ccm N (11,5°, 766 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$ (Mol. 245) Ber. N 17,14 Gef. N 17,08

In seinen Eigenschaften ist der Körper dem 3-Aminopheno-α,β-Naphthazin von Witt[1]) sehr ähnlich. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit trübbraun-violetter Farbe, Wasserzusatz führt über Grün, Grüngelb, Rotgelb zu Rot-

[1]) Ber. 38, 1812 (1905).

violett. Konzentrierte Salzsäure löst gelb, beim Verdünnen tritt Umschlag nach Rotviolett ein. In Benzol, Äther und Alkohol löst sich das Azin schwer mit gelber Farbe und schwachgelber Fluoreszenz, in Aceton gelbbraun, in Eisessig rotviolett. In Essigsäureanhydrid löst sich das Azin beim Erwärmen mit rötlichgelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich in hellgelben feinen Krystallnadeln ein Körper ab, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Äther und zweistündigem Trocknen bei 110° den Schmp. 292° aufweist.

0,101 g Subst.: 12,4 ccm N (14°, 768 mm).

$C_{18}H_{13}ON_3$ (Mol. 287) Ber. N 14,63 Gef. N 14,53

Das Acetylderivat ist dem isomeren 3-Acetamino-phenonaphthazin[1]) ähnlich und in konz. Schwefelsäure, wie das Aminoazin selbst, mit braunvioletter Farbe löslich; bei Zugabe von Wasser verändert sich die Farbe aber über Grüngelb nach Gelb. Eisessig löst mit gelber Farbe. Die gelbe Lösung in konz. Salzsäure verändert sich beim Verdünnen nicht, schlägt aber nach Rotviolett um, wenn man einige Zeit erhitzt, wohl ein Zeichen für die Abspaltung des Acetylrestes.

16. Einwirkung von konz. Salzsäure auf den Hydrazinoazofarbstoff (Rot 1)

Bei der Wiederaufnahme der Versuche von Bucherer und Stickel (vgl. theor. Teil) zeigte sich, daß das Violett 1 ein Gemisch aus mindestens einer gefärbten und einer farblosen Substanz ist. Ließ man, wie Bucherer und Stickel, Rot 1 zunächst 2 Tage mit konz. Salzsäure stehen und filtrierte dann, ohne mit Wasser zu verdünnen, ab, so erreichte man damit, daß das gebildete Azin fast restlos in Lösung blieb, also in das Filtrat ging. Aus diesem wurde durch Soda das Azin gefällt und dann abgesaugt. Im Filtrat wurde Sulfanilsäure und Anilin festgestellt, hingegen kein Ammoniak. Das Azin zeigte die von Bucherer und Stickel beschriebenen Eigenschaften; nachzutragen ist der Schmp. 156°. Über die mutmaßliche Stellung der Aminogruppe vgl. theor. Teil, S. 235.

0,1536 g Subst.: 21,7 ccm N (9°, 770 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$ (Mol. 245) Ber. 17,14° Gef. 17,14°

[1]) Ber. 38, 1814 (1905).

Um das entsprechende Acetylprodukt zu gewinnen, wurde das Amino-azin unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid gelöst. Beim Abkühlen schied sich dann ein braungelber Krystallbrei ab, der mit Äther nachgewaschen wurde. Die Analyse ergab, daß nicht das Acetamino-phenonaphthazin selbst gebildet wurde, sondern dessen essigsaures Salz.

0,1340 g Subst.: 0,3401 g CO_2, 0,0598 g H_2O. — 0,1034 g Subst.: 10,5 ccm N (11°, 768 mm).

$C_{20}H_{17}O_3N_3$ (Mol. 347)	Ber. C 69,16	H 4,9	N 12,11
	Gef. „ 69,24	„ 4,99	„ 12,18

Die Substanz schmilzt unscharf bei 224°. Sie ist in konz. Schwefelsäure braunrot löslich, beim Verdünnen geht die Farbe über Rotgelb in Gelb über. Die gelbe Lösung in konz. Salzsäure verändert sich beim Verdünnen nicht.

Der bei der Filtration der Salzsäurelösung des Aminoazins verbliebene Rückstand (vgl. oben) wurde in Soda gelöst und mit Kochsalz vollkommen ausgesalzen. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen und Trocknen solange mit Benzol ausgezogen, bis dieses fast farblos blieb, während die ersten Auszüge durch benzollösliches Azin intensiv gefärbt waren. Das in Benzol Unlösliche wurde nunmehr in Wasser gelöst, zur Abtrennung etwaiger Verunreinigungen filtriert und durch Kochsalzlösung bei etwa 40° vorsichtig gefällt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges wurde die Trennung in eine leicht aussalzbare farblose und eine schwer aussalzbare farbige Substanz erreicht. Die erstere konnte, nach Entfärbung mit Carboraffin, durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz in reiner Form gewonnen werden. Der für Stickstoff gefundene Wert stimmt für das Na-Salz der Phenylpseudazimid-sulfonsäure.

0,1819 g Subst.: 18,8 ccm N (22,5°, 776 mm).

$C_{16}H_{10}O_3N_3SNa$ (Mol. 347) Ber. N 12,11 Gef. N 11,88

Auch in ihren Eigenschaften stimmt die Säure mit der von Bucherer und Stickel auf anderem Wege[1]) erhaltenen Phenylpseudazimid-sulfonsäure überein.

Der andere oben erhaltene, stark gefärbte Körper wurde

[1]) A. a. O.

noch zweimal durch Aussalzen gereinigt und dann als freie Farbstoffsäure[1]) analysiert (über Konst. vgl. S. 236).

0,1439 g Subst.: 13 ccm N (20°, 766 mm). — 0,1843 g, 0,0906 g.

$C_{44}H_{31}O_6N_7S_2$ (Mol. 817) „Violett 1"

Ber. N	11,99	Gef. 10,37
S	7,83	6,75
N : S ber.	= 7 : 2	gef. = 7,02 : 2

Die freie Säure bildet, getrocknet, eine glänzende, schwarzviolette Masse mit muschligem Bruch, die sich leicht pulverisieren läßt. Sie löst sich orangefarben in Wasser, mit Soda etwas leuchtender, und zeigt mit Salzsäure einen starken blauvioletten Umschlag. Hydrosulfit und Bisulfit führten in gleicher Weise zu einem heller gefärbten, im zweiten Fall löslichen Reduktionsprodukt, das an der Luft schnell braun wurde, ohne daß sich der Ausgangskörper regenerierte. Versuche, den Farbstoff zu acetylieren, zu benzoylieren oder mit p-Toluolsulfochlorid zu verschließen, führten nicht zum Ziel. Er ist in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe löslich, bei längerem Stehen entsteht dabei ein (in Soda) blaustichig-roter und ein braungelber löslicher Farbstoff. Der Säureumschlag des ersten ist blauviolett, der des zweiten rotviolett. Beide werden durch Hydrosulfit schon bei leichtem Erwärmen zerstört. Wurde statt der konzentrierten nur 80 prozent. Schwefelsäure genommen, so war in der Kälte keine Veränderung bemerkbar, dagegen beim Erwärmen auf etwa 70°, und zwar unter Zerstörung des Farbstoffes; Azinbildung war nicht zu beobachten.

Abschließend ist über die Einwirkung von konz. Salzsäure auf Rot 1 zu sagen, daß die Azinbildung etwa 20 % des Ausgangsproduktes beansprucht; aus dem Rest entstehen ziemlich zu gleichen Teilen Phenyl-ψ-azimidsulfonsäure und Violett 1.

17. Rot 1 und verdünnte Salzsäure

Ganz anders verlief die Reaktion, als Rot 1 mit 3 prozent. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht wurde. Ohne daß je völlige Lösung eintrat, veränderte sich in wenigen Stunden die Lösungsfarbe von anfänglich braun über violett nach

[1]) Offenbar noch etwas NaCl-haltig.

farblos. Nach zweistündigem Kochen wurde durch Probeentnahme die Entstehung eines Körpers festgestellt, der in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Violett 1 übereinstimmte. Gleichzeitig war nebenbei eine Abscheidung farbloser Krystalle bemerkbar. Nach 20 Stunden, als kein Violett 1 mehr nachweisbar war, wurde bei Zimmertemperatur von dem stark verunreinigten farblosen Krystallbrei abfiltriert und im Filtrat reichlich Anilin und Ammoniak nachgewiesen.

Der Filterrückstand betrug, getrocknet, 5 g bei Anwendung von 12 g Rot 1. Er erwies sich als fast völlig in heißem Wasser löslich; durch Benzol ließ sich nichts ausziehen. Durch die Verunreinigungen war die Reindarstellung des Reaktionsproduktes sehr erschwert, gelang aber über das p-Toluidinsalz. Nach Wiederholung dieser Methode wurde der Körper schließlich noch aus dünner Sodalösung unter Zusatz von etwas Kochsalz umkrystallisiert. Er erwies sich nach der Analyse wie nach seinen Eigenschaften als Phenylpseudazimidsulfonsäure.

0,1873 g Subst.: 0,1235 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{10}O_3N_3SNa$ (Mol. 347) Ber. S 9,22 Gef. S. 9,06

Weitere Reaktionsprodukte, die die Ammoniakabspaltung erklärlich machen könnten, ließen sich nicht isolieren.

18. Gelb 4 und Mineralsäuren

Je nachdem, ob stärkere oder schwächere Säure auf Gelb 4 einwirkte, waren zwei oder nur ein Reaktionsprodukt zu isolieren. Es wurde im ersten Falle etwa 50 prozent. Schwefelsäure, im zweiten Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 angewendet. Die Versuche führten zu demselben Ergebnis, gleichgültig, ob Gelb 4 durch Kondensation von Orange II mit Phenylhydrazin-Bisulfit gewonnen wurde oder durch Anlagerung von Bisulfit an Rot 1. [1])

1. 10 g Gelb 4 wurden mit 100 ccm 50 prozent. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Veränderung des Reaktionsgemisches mehr zu erkennen war. Kurz nach der Zugabe der Schwefelsäure färbte sich das Gemisch braunrot, bis plötzlich nach $1\,^1/_4$ Stunden die Farbe nach violett

[1]) Vgl. Bucherer u. Stichel, a. a. O. S. 39.

umschlug. Eine Lösung des Reaktionsproduktes trat nicht ein. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, der Rückstand war in Wasser praktisch unlöslich. Durch Behandeln mit Ammoniak konnte ein rotbrauner Farbstoff ausgezogen werden, während die Hauptmasse ungelöst blieb. Diese letztere war mit dem aus Gelb 4 und Salzsäure erhaltenen Produkt identisch und wird unten noch näher beschrieben.

Der ammoniaklösliche Körper wurde durch mehrmaliges Aussalzen gereinigt, war dann in Ammoniak heiß orangefarben löslich, zeigte blauen Säureumschlag und wurde durch Hydrosulfit zu einem gelben unlöslichen Produkt reduziert. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. Er ist keinesfalls identisch mit Rot 1 oder dessen Salzsäureumlagerungsprodukt, vielmehr ist er in allen seinen Eigenschaften dem Farbstoff aus Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure (vgl. oben) gleich. Eine Analyse konnte mangels ausreichender Substanz nicht ausgeführt werden.

2. 10 g Gelb 4 wurden mit 150 ccm etwa 25 prozent. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat keine Lösung ein, sondern nur Braunfärbung des Reaktionsgemisches. Nach 8 Stunden wurde abgekühlt und filtriert. Im Filtrat wurde Ammoniak nachgewiesen und, durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, Sulfanilsäure (vgl. theor. Teil).

Der Rückstand — 4,5 g — wurde mit Ammoniak aufgekocht; es gingen aber nur Spuren einer gefärbten Verbindung in Lösung. Das Ungelöste wurde in dünnem Alkali in der Hitze gelöst und filtriert. Beim Abkühlen schieden sich aus der braunroten Lösung schwarze, regelmäßig rechteckige Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser beim Trocknen an der Luft braun wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol wurde die Substanz in Form intensiv orangefarbener, langgestreckt rechteckiger Krystalle gewonnen. Zu denselben Krystallen gelangte man auch ohne Zwischenschaltung der Natronlaugereinigung.

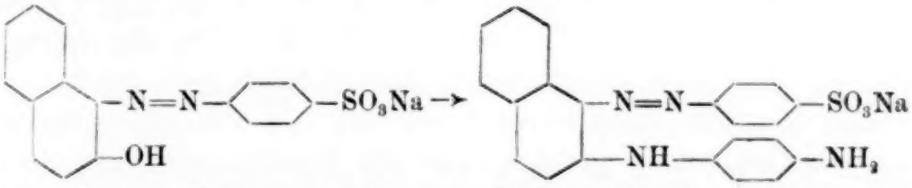
0,1546 g Subst.: 0,4401 g CO_2, 0,05 g H_2O. — 0,1624 g Subst.: 7,6 ccm N (11°, 769 mm).

$C_{16}H_9O_2N$ (Mol. 247)	Ber. C 77,73	H 3,64	N 5,67
	Gef. „ 77,64	„ 3,62	„ 5,62

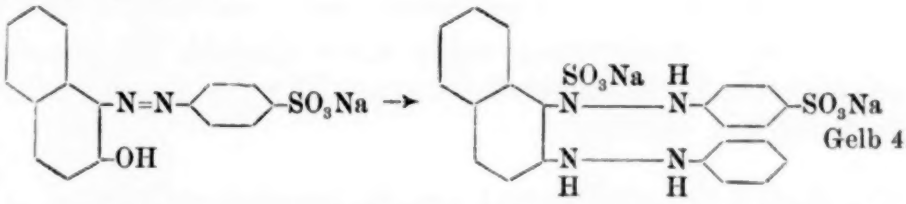
Die Eigenschaften der Substanz decken sich mit denen des von Graebe und Knecht dargestellten Pheno-2,3-naphthochinoncarbazols. Der Schmelzpunkt wurde zu 308° gefunden (Graebe 307°). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett, beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe schwachgelb unter gleichzeitiger Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages. Hydrosulfit reduziert die alkalische Lösung der Substanz zu Gelb, doch kehrt die ursprüngliche braune Lösungsfarbe an der Luft sofort zurück. Salzsäure gibt einen Farbumschlag nach einem grünlichen Gelb und fällt die Substanz aus alkalischer Lösung unverändert gelb aus. Benzol und Äther lösen ziemlich schwer mit grünlich-gelber Farbe, ebenso Aceton und Alkohol mit rotgelber und Eisessig mit gelber Farbe.

Zusammenfassung

1. Die Versuche, durch Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin einen „Semidin"-artigen Azofarbstoff:



zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Vielmehr zeigte sich, daß die Kondensation, im Gegensatz zu der analogen mit Phenylhydrazin:



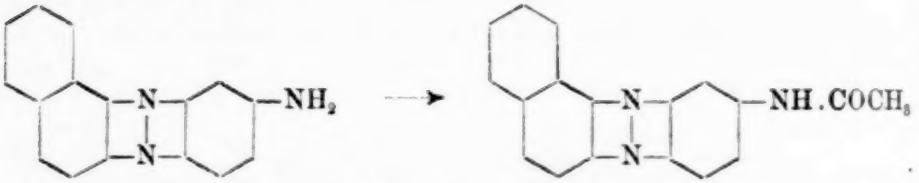
Gelb 4.

unter gleichzeitiger weitgehender Veränderung des Azofarbstoffes erfolgt. Die dabei erhaltene farbige Verbindung, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde, zeigt den Charakter eines verküpbaren Farbstoffs.

2a. Durch Kondensation von 2,1- und 2,8-Naphtholsulfonsäure mit p-Phenylendiamin bzw. Acet-p-phenylendiamin und Bisulfit wurden p-Amino-β-naphthylamin-1- bzw. -8-sulfonsäure und deren Acetylderivate dargestellt.

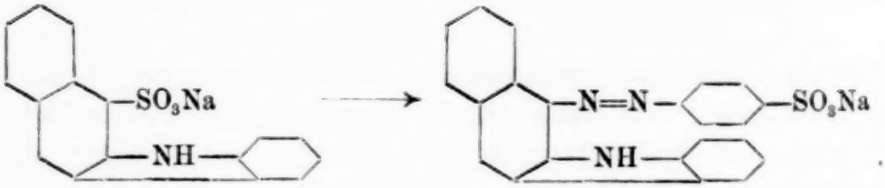
2b. Die freie Aminogruppe der p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure ließ sich in Sodalösung nicht nur durch die Acetylgruppe, sondern ebenso leicht durch die Toluolsulfonylgruppe verschließen. Aus den so gewonnenen Acylderivaten wurden mit Diazo-sulfanilsäure die entsprechenden Azofarbstoffe (acylierte „Semidinkörper") dargestellt. Die Kupplung erfolgte in der Weise, daß die Diazokomponente unter Abspaltung der 1-Sulfogruppe in den Naphthalinkern eintrat.

3. Die unter 2b erhaltenen Farbstoffe zeigten gegenüber Säuren gewisse Unterschiede. Der Acetylfarbstoff war sehr leicht in Azin überführbar, während bei dem Toluolsulfonylfarbstoff diese Umwandlung nur sehr träge verlief. In beiden Fällen wurde aber bei erhöhter Temperatur dasselbe 2-Aminopheno-α,β-naphthazin erhalten, aus dem sich durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das Acetylaminophenonaphthazin gewinnen ließ:



4a. Es wurde gezeigt, daß die Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit nicht, wie Bucherer und Sonnenburg annehmen, über die Carbazol-N-sulfonsäuren, sondern unmittelbar zum Pheno-2,1-naphthocarbazol und zur Pheno-2,3-naphthocarbazol-1 sulfonsäure führt.

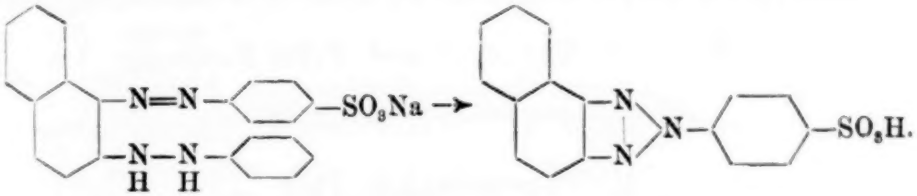
Aus der 1-Sulfonsäure wurde durch Kuppeln mit Diazosulfanilsäure ein Azofarbstoff gewonnen, der die Azogruppe in der 1-Stellung enthält:



Dieser Farbstoff kann, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, durch Anlagerung von Bisulfit und nachherige Säurekochung in eine Verbindung übergeführt werden, die die gleichen Eigenschaften aufweist, wie das Pheno-2,3-naphthochinon-carbazol.

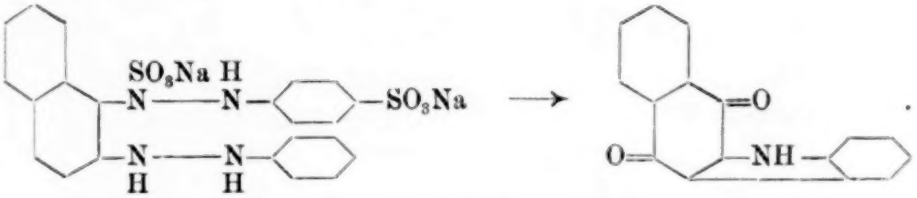
4b. Neben den gemäß 4a erhaltenen Carbazolen ließ sich bei der alkalischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Benzolazo-β-naphthalin und die entsprechende 1-Sulfonsäure isolieren. Die letztere wurde, durch Kochen mit Bisulfit, teils in Pheno-2,1-naphthocarbazol und teils in Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure übergeführt. Benzolazo-β-naphthalin auf dieselbe Weise in Carbazol überzuführen, gelang nicht; vielmehr war eine reduktive Spaltung in β-Naphthylamin und Anilin zu beobachten.

5. Bei der Einwirkung von kalter oder heißer konz. Salzsäure auf den Hydrazino-azofarbstoff (Rot 1) bildet sich neben früher schon beschriebenen Farbstoffen — einem Aminopheno-α,β-Naphthazin und einem Farbstoff noch nicht sicher ermittelter Konstitution — die Phenylpseudazimidsulfonsäure:

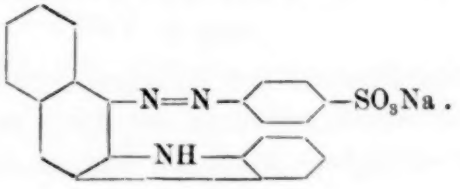


Nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure war im Reaktionsgemisch nur die Phenylpseudazimidsulfonsäure faßbar.

6. Gelb 4, das sich mit Alkali in Rot 1 verwandelt, wurde durch Erhitzen mit konz. Säuren in Pheno-2,3-naphthochinoncarbazol übergeführt:



Daneben entstand in geringer Menge ein sodalösliches Produkt, das als Carbazolazofarbstoff anzusprechen ist:



Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen

(15. Mitteilung)

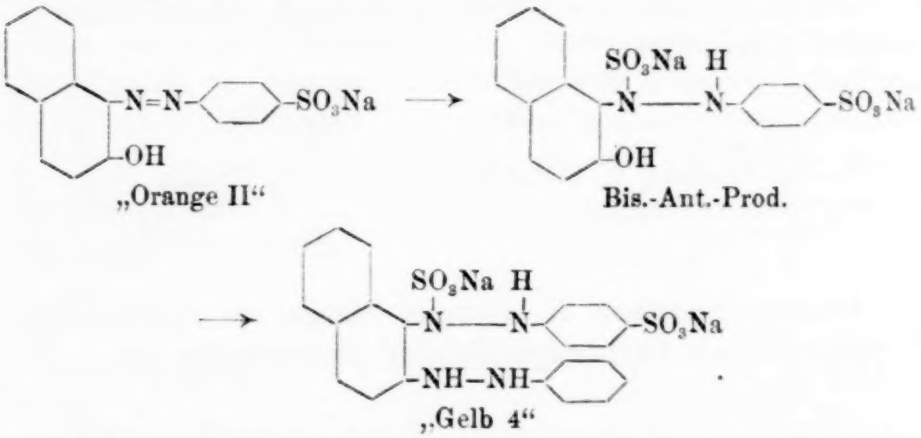
Über den Mechanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Naphthocarbazolchinone)

von **Hans Th. Bucherer** und **Fritz Hanusch**

(Eingegangen am 2. November 1931)

A. Theoretischer Teil

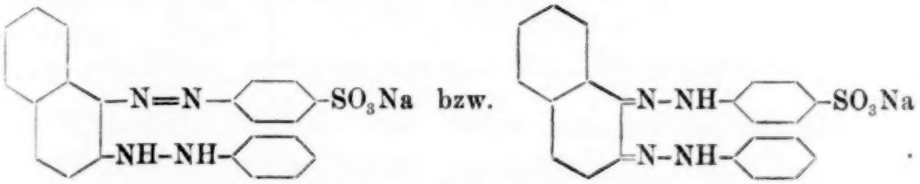
Orange II liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Bisulfit[1]) auf dem Wasserbad einen gelben Farbstoff, das sogenannte „Gelb 4“:



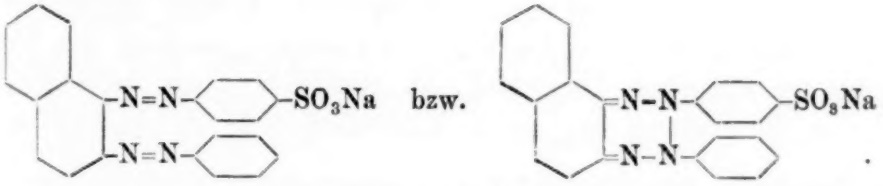
Während das Produkt der Anlagerung von Bisulfit allein an Orange II mit Alkali schon in der Kälte in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird, ist Gelb 4 bei gewöhnlicher

[1]) Bucherer u. Stickel, dies. Journ. [2] **110**, 337 (1925).

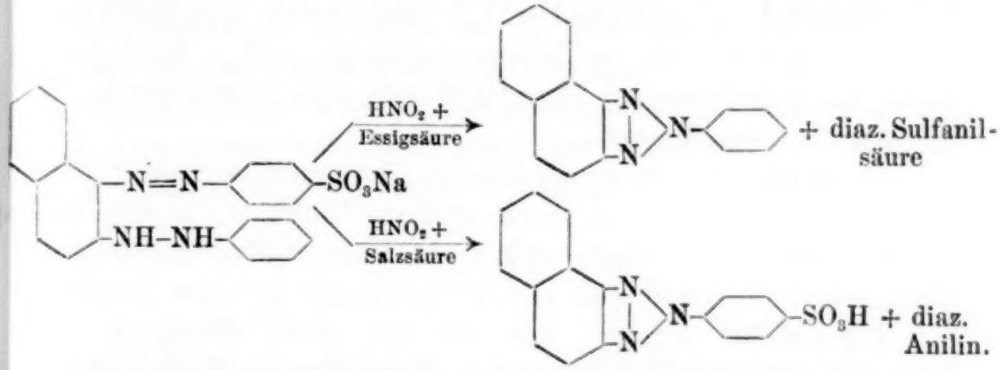
Temperatur gegen Alkali beständig und gibt erst beim Kochen mit etwa 10 prozent. Natronlauge einen tiefroten Hydrazinoazofarbstoff, der von Bucherer und Stickel[1]) als „Rot 1" bezeichnet und folgendermaßen formuliert wurde:



In alkalischer Lösung oxydiert er sich zum entsprechenden Disazofarbstoff:



Aus dem Hydrazinoazo- und aus dem Disazofarbstoff konnten Bucherer und Stickel[1]) durch Einwirkung von Salzsäure allein bzw. von Nitrit und Salzsäure oder Nitrit und Essigsäure das Phenylpseudazimid bzw. die Phenylpseudazimidsulfonsäure darstellen, wobei der Verlauf der Reaktion sich in eigenartiger Weise als vom Reaktionsmedium abhängig erwies:

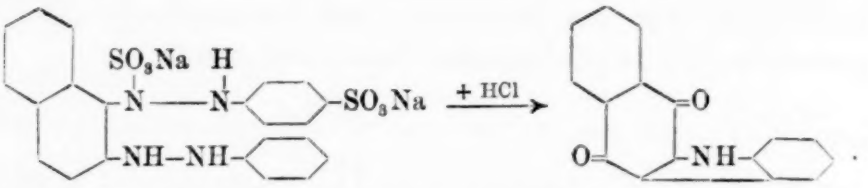


Noch überraschender war der Befund von Bucherer und Rauch[2]), die aus Gelb 4 durch Kochen mit 20 prozent. Salzsäure das bereits von Graebe durch Oxydation des Pheno-

[1]) A. a. O., S. 320.

[2]) Bucherer u. Rauch, dies. Journ. [2] **132**, 227 (1931); F. Graebe u. Knecht, Ann. Chem. **202**, 13 (1880); vgl. auch Kehrmann, Ber. 46, 3719 (1913).

naphthocarbazols dargestellte Phenonaphthocarbazolchinon erhielten:



Die Carbazolchinone haben sich als Küpenfarbstoffe erwiesen, die Wolle in schönen, bemerkenswert echten Tönen anfärben. Den eigenartigen Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären und die Grenzen ihrer Durchführbarkeit festzustellen, war das nächste Ziel der vorliegenden Arbeit; gleichzeitig konnte man hoffen, die Ausbeute an Carbazolchinonen, die teilweise zu wünschen übrig ließ, zu verbessern, um eine technische Verwertung der neuen Küpenfarbstoffe zu ermöglichen.

Gelb 4 und Salzsäure

Bucherer und Rauch[1]) legten der Bildung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4 ein vorläufiges Reaktionsschema zugrunde, wonach aus Gelb 4 unter dem Einfluß von Salzsäure zunächst, unter Ammoniakabspaltung, die Carbazolbildung bewerkstelligt wird. Dann entsteht durch Abspaltung von Bisulfit (es entweicht SO_2!) und unter gleichzeitigem Bindungswechsel ein o-Chinoniminderivat usw. Schließlich findet ein Austausch des Phenylhydrazin-p-sulfonsäurerestes in 1 gegen Sauerstoff statt.

Im Gegensatz zu dieser älteren Hypothese erscheint nun die fragliche Reaktion in einem anderen Licht, wenn man der Tatsache Rechnung trägt, daß nicht Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, sondern Ammoniak und Sulfanilsäure gebildet werden.

Tatsächlich nämlich konnten die beim Einengen der Mutterlaugen ausfallenden weißen Krystalle als Sulfanilsäure identifiziert werden, während Bucherer und Rauch aus gewissen Gründen die Gegenwart von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure vorausgesetzt hatten. Eine dritte Erklärungsmöglichkeit für den Reaktionsvorgang wird bei der Besprechung der Einwirkung von Salzsäure auf Azofarbstoffe näher erörtert werden.

---

[1]) A. a. O., S. 240ff.

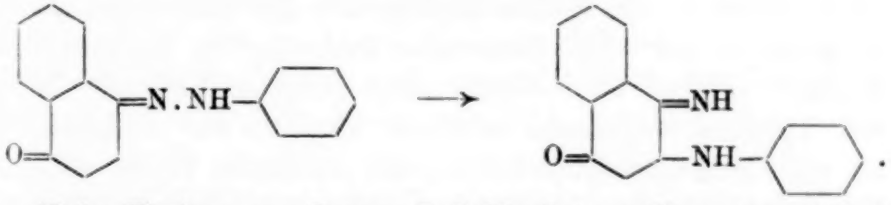
Daß die Carbazolbildung (vgl. oben) im Reaktionsverlauf zeitlich an erster Stelle steht, konnten Bucherer und Rauch[1]) auch noch dadurch wahrscheinlich machen, daß sie Phenol-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelten und an den so erhaltenen Azofarbstoff Bisulfit anlagerten. Durch Kochen mit Salzsäure erhielten sie daraus, wenn auch nur zu einem geringen Teil, Phenonaphthocarbazolchinon.

Orange II und Salzsäure

Theoretische Erwägungen über den Reaktionsverlauf bei der Entstehung des Carbazolchinons aus Gelb IV und den oben erwähnten Carbazol-azofarbstoff ließen es möglich erscheinen, vom einfachen Azofarbstoff Orange II aus gleichfalls zu einem Derivat des α-Naphthochinons zu gelangen. Längeres Kochen mit 20 prozent. Salzsäure bewirkte auch tatsächlich eine Spaltung in Ammoniak, Sulfanilsäure und Oxynaphthochinon. Als Zwischenstufen sind hier wohl Oxynaphthochinonimine anzunehmen, obwohl sie nicht isoliert werden konnten.

Orange I und Salzsäure + Anilin

O. Fischer und Hepp[2]) haben aus Benzoldiazo-α-naphthol beim 10 stündigen Erhitzen mit Eisessig neben anderen Produkten Anilino-α-naphthochinon erhalten. Als hypothetisches Zwischenprodukt nehmen sie Anilinonaphthochinonimin an, also eine unmittelbare Wanderung des Anilinorestes vom Stickstoff in der 1-Stellung in die 2-Stellung:

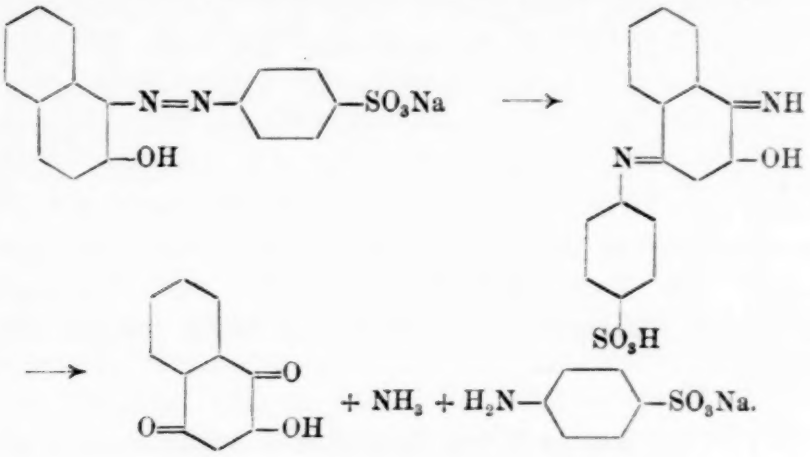


Beim Kochen von Orange I (Sulfanilsäure-diazo-β-naphthol) mit Salzsäure allein, konnte die entsprechende Sulfonsäure nicht erhalten werden; dagegen schied sich auf Zugabe von

[1]) A. a. O., S. 251 ff.
[2]) Ber. 25, 2732 (1892).

Anilin zum Reaktionsgemisch nach längerem Erhitzen das erwartete Anilinonaphthochinon ab. Über analoge Versuche mit Phenylhydrazin und Phenylhydrazin-p-sulfonsäure vgl. Näheres im experimentellen Teil.

Man kann der Bildung von Chinonen aus Azofarbstoffen auch noch eine andere Reaktionsweise zugrunde legen, wenn man nämlich eine Wanderung des Sulfanilsäurerestes vom Stickstoff in die p-Stellung annimmt, so daß zunächst ein substituiertes Chinondiimin entsteht, das dann weiter durch Hydrolyse in Oxychinon, Ammoniak und Sulfanilsäure zerlegt wird:



Gelb 4 und Salpetersäure

Die frühere Erklärung des Reaktionsvorganges sieht, wie schon erwähnt, neben hydrolytischer Spaltung noch eine Oxydation in der 4-Stellung vor. Eine Säure mit hydrolysierenden und gleichzeitig oxydierenden Eigenschaften wie die Salpetersäure erschien, von diesem Standpunkt aus betrachtet, als die geeignetste, um eine Ausbeuteverbesserung zu erzielen. Die Reaktion nimmt aber einen ganz anderen Verlauf. Neben viel harzigen Schmieren entstand nämlich ein leuchtend rot bis gelb gefärbter Bodenkörper, der in keiner Weise in seinen Eigenschaften dem erwarteten Phenonaphthocarbazolchinon glich. Nach einer etwas umständlichen Reinigung aus Pyridin und Eisessig erhielten wir hellgelbe Krystalle, die den scharfen Schmp. 233° haben. Die geringen Ausbeuten reichten zu eingehenderen Untersuchungen nicht aus, die aber in Aussicht genommen sind.

Gelb 4 und Oxalsäure usw.

Nachdem uns auf Grund der früheren Versuche wahrscheinlich geworden war, daß die Bildung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4 — nach erfolgter Umlagerung — einer Hydrolyse zu verdanken ist, wurde versucht, durch Verwendung anderer Säuren bessere Ausbeuten zu erlangen.

50 prozent. Schwefelsäure wurde schon von Bucherer und Rauch verwendet, liefert aber keine besseren Ausbeuten. Organische Säuren verhalten sich Gelb 4 gegenüber recht verschieden. Während z. B. verdünnte Essigsäure keine Veränderungen bewirkt, wurden mit 10 prozent. Oxalsäurelösung gute Erfolge erzielt. Wennschon es nicht gelang, die Ausbeute bis jetzt wesentlich zu steigern, ist doch das Rohprodukt bedeutend reiner und weniger mit unerwünschten Nebenprodukten behaftet, die die Reinigung oft sehr stark erschweren. Zahlreiche Versuche wurden mit 10-, 15- und 20 prozent. Oxalsäurelösung ausgeführt. Nach etwa 40 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde ein schwarzbraun gefärbtes Rohprodukt erhalten, das in seiner Menge zwischen 88 und 79 % der Theorie schwankte, aber immer noch beträchtliche Mengen von Verunreinigungen enthielt. In der Mutterlauge war noch ein anderer Küpenfarbstoff enthalten, der sich in Alkali mit rotvioletter Farbe löst und mit Hydrosulfit eine hellgelbe Küpe ergibt.

Daß auch mittels Eisessig das Gelb 4 in Phenonaphthocarbazolchinon übergeführt wird, wurde zuerst an einem Versuch im Bombenrohr bei 110—120° beobachtet. Aber auch am Rückfluß vollzieht sich dieselbe Reaktion. Ein Zusatz von Oxalsäure hat sich in diesem Falle als reaktionsbeschleunigend erwiesen. Die Ausbeuten sind ungefähr 90 % der Theorie an Rohprodukt, das sich durch ziemliche Reinheit auszeichnet.

Es wurde vermutet, daß die Unlöslichkeit des Gelb 4 in wäßriger Salzsäure bzw. Oxalsäurelösung mit Schuld habe an dem offensichtlich nicht einheitlichen Verlauf der Carbazolchinonreaktion. Die Beobachtung, daß zwar das Gelb 4 in Alkohol unlöslich ist, nicht aber seine freie Farbstoffsäure, die beim Ansäuern einer solchen Lösung entsteht, hat zu einer Reihe von Versuchen geführt, in denen Gelb 4 mit

Alkohol und Salzsäure am Rückflußkühler gekocht wurde. Sie ergaben ganz interessante Resultate. Nach 4- bis 5stündigem Kochen einer Lösung von 10 g Gelb mit 10 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Alkohol war im Reaktionsgemisch kein Gelb 4 mehr nachzuweisen. Auf Zusatz von Alkali entstand vielmehr eine dunkelbraune Lösung, die sich mit Hydrosulfit zu einer intensiv hellgelb gefärbten Küpe reduzieren ließ. Der Aufguß auf Filtrierpapier bewies jedoch, daß nicht nur Phenonaphthocarbazolchinon entstanden war, sondern auch andere Farbstoffe, besonders wurde immer wieder die Bildung eines gelben Farbstoffes beobachtet, der eine Zwischenstufe zur Carbazolchinonbildung sein dürfte, wofür auch der Umstand spricht, daß er bei einem vorzeitig abgebrochenen Versuch (mit 10 g Gelb 4 und 20 ccm HCl in alkoholischer Lösung) in besonders großer Menge beobachtet wurde.

Ein ähnlicher Farbstoff entsteht bei der Kondensation von Oxynaphthochinon mit Phenylhydrazin in Bisulfitlösung, die durchgeführt wurde, um zu versuchen, ob vielleicht auf diesem Wege eine einfachere Darstellungsweise des Phenonaphthocarbazolchinons sich ergeben würde. Doch scheint hier nicht Carbazol-, sondern Azofarbstoffbildung eingetreten zu sein, indem nicht die Hydroxyl-, sondern die Ketogruppe des Oxychinons mit dem Phenylhydrazin reagiert.

Desgleichen lieferte ein Versuch, mit Zinkchlorid allein in alkoholischem Medium das Gelb 4 in das Carbazolchinon überzuführen, kein brauchbares Ergebnis.

Kondensation von Anilindiazo-2,8-naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit

Bucherer und Zimmermann[1]) haben aus der 2,8-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit eine Carbazoldisulfonsäure erhalten, aus der beim Kochen mit Salzsäure nicht die erwartete β-Naphthophenocarbazol-8-sulfonsäure entstand, sondern Phenonaphthocarbazol selbst. Beim Kochen mit Mineralsäure hatte sich also neben der N-Sulfogruppe auch die Kernsulfogruppe abgespalten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 279 (1922); a. a. O. S. 286.

Es schien daher nicht ausgeschlossen, daß auch die periständige Sulfogruppe des aus Anilindiazo-2,8-naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-Bisulfit dargestellten Gelb beim Kochen mit Salzsäure abgespalten und die Reaktion der Carbazolbildung noch einheitlicher verlaufen würde.

Das in 8-Stellung sulfonierte Isomere des Gelb 4 zeigt zwar im allgemeinen gegenüber dem gewöhnlichen Gelb 4 keine großen Unterschiede, verhält sich auch gegen Alkali durchaus analog; und doch gelang es auffälligerweise selbst durch mehrtägiges Kochen mit konz. Salzsäure nicht, daraus Bisulfit abzuspalten und die Carbazolbildung zu erzwingen. Es wurde stets das unveränderte Gelb zurückerhalten. Ebenso verhielt sich auch das mit p-Chlorphenylhydrazin dargestellte Gelb aus dem 2,8-Naphtholsulfonsäure-azofarbstoff. Eine Erklärung für die auffällige Tatsache, daß durch die zur Azogruppe periständige Sulfogruppe die Carbazolreaktion „sterisch" verhindert wird, läßt sich vorläufig nicht geben.

Einwirkung von Salzsäure auf das Gelb aus Croceinorange B und Phenylhydrazin-Bisulfit

Außer dem in 8-Stellung sulfonierten Isomeren des Gelb 4 wurde auch noch das bereits von Bucherer und Zimmermann aus Croceinorange B (Anilindiazo-2,6-naphtholsulfonsäure) und Phenylhydrazin-Bisulfit dargestellte isomere Gelb der Einwirkung der Salzsäure unterworfen. Die Reaktion verlief sehr glatt, doch wurde, wie zu erwarten, die Sulfogruppe nicht abgespalten, so daß ein im Naphthalinkern sulfoniertes Phenonaphthocarbazolchinon erhalten wurde. Über dessen färberisches Verhalten vgl. Näheres S. 282.

Kondensation des Orange II mit Derivaten des Phenylhydrazins Anthrachinonylhydrazins, Naphthylhydrazins und mit Dihydrazinodiphenyl

Die Fortsetzung unserer Untersuchungen mit den obengenannten Arylhydrazinen ergab, daß die halogenierten sowie methoxylierten Phenylhydrazine sich ähnlich verhalten; beim p-Methoxyphenylhydrazin konnten jedoch die Ausbeuten nicht befriedigen. Die Erwartung, bei Verwendung von Dihydrazinodiphenyl dadurch, daß beide Hydrazinogruppen mit je einem

Orange II-Molekül reagieren, zu einem Farbstoff mit vielleicht substantiven Färbeeigenschaften zu gelangen, hat sich nicht bestätigt. In sehr schlechter Ausbeute wurde zwar ein Gelb erhalten, das mit Salzsäure ein verküpbares Produkt lieferte; doch wurden die Versuche aufgegeben wegen der geringen Beständigkeit des Dihydrazinodiphenyls in Bisulfitlösung.

Als Vertreter der Naphthalinreihe gelangte das Hydrazin der Badischen Säure (2-Naphtylamin-8-sulfonsäure) zur Anwendung. Aus dem daraus hergestellten Gelb wurde durch Kochen mit Salzsäure ein entsulfoniertes Dinaphthocarbazolchinon erhalten.

Anthrachinonylhydrazine konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und Bisulfitlösung keine Verwendung finden. Aus 2,3-Aminoanthrachinonsulfonsäure wurde deshalb das entsprechende Hydrazin hergestellt, das sich in Wasser als leidlich löslich erwies, während seine Löslichkeit durch Bisulfit herabgesetzt wird, so daß die Versuche, es mit Orange II zu kondensieren, bislang ohne Ergebnis blieben.

Das färberische Verhalten des Phenonaphthocarbazolchinons und seiner Derivate

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, hat die Herstellung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb **4** neben ihrem wissenschaftlichen auch noch technisches Interesse insofern, als sich der genannte Körper als leicht zugänglicher Wollküpenfarbstoff von bemerkenswerten Echtheitseigenschaften erwies. Phenonaphthocarbazolchinon und die meisten seiner Derivate werden in schwach alkalischer Lösung mit Hydrosulfit verküpt, bei 40—60° auf Wolle gefärbt und schließlich kochend gesäuert.

Der Einfluß der verschiedenen Halogene bzw. Alkylgruppen auf den Farbton der Ausfärbungen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Phenonaphthocarbazolchinon		orangegelb
p-Cl-	„	gelb
p-Br-	„	orangegelb
p-Tolyl-	„	gelborange
o-Tolyl-	„	gelborange
p-Methoxy-	„	orangerot
o-Methoxy-	„	orangerot

B. Experimenteller Teil

Phenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 4 und Salzsäure

Nach den Angaben von Bucherer und Rauch[1]) wurden je 10 g Gelb 4 mit Salzsäure verschiedener Stärke am Rückflußkühler gekocht und nach 8—10 stündigem Erhitzen abfiltriert. In der Mutterlauge wurden Ammoniak und Sulfanilsäure nachgewiesen. Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs (vgl. S. 276) wurde weiterhin die Mutterlauge noch auf die Anwesenheit von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure geprüft. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe mit wenig Isatin-Bisulfitlösung gekocht. Ein Vergleich des Aufgusses der Lösung auf Papier ließ nur eine sehr schwache Zunahme des gelben Farbtons erkennen, während eine geringe Menge zugegebener Phenylhydrazin-p-sulfonsäure sofort schon eine kräftige Vertiefung des Farbtons zur Folge hatte. Sulfanilsäure reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Isatin-Bisulfit nicht.[2])

Die Bestimmung der Rohausbeute an Carbazolchinon ergab höchstens 4,5 g bei 25 prozent. Salzsäure. Geringere oder höhere Konzentration der wäßrigen Salzsäure wirkten ungünstig. Namentlich bei geringerer Salzsäurekonzentration wird die Reaktionsdauer wesentlich verlängert. Dabei steigt auch noch der ammoniaklösliche Anteil des Reaktionsproduktes. Zur Reinigung wird nämlich das braunschwarze Reaktionsprodukt zunächst mit Ammoniak ausgekocht und nach dem Erkalten vom Ungelösten abfiltriert. Zur weiteren Reinigung und Trennung von Beimengungen wird der unlösliche Rückstand in 10 prozent. Natronlauge gelöst, filtriert und aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern das Carbazolchinon gefällt.

Größere Mengen des Phenonaphthocarbazolchinons werden aber zweckmäßig mit Natronlauge und Hydrosulfit verküpt und in der Leukoform filtriert. Um an Hydrosulfit zu sparen, wurde diese Operation im Stickstoffstrom vorgenommen. Durchleiten von Luft durch die Küpe und Ansäuern bewirkten die Ausscheidung des meist hellbraun gefärbten Farbstoffes, der

---

[1]) A. a. O. S. 269 ff.

[2]) Über die Empfindlichkeit des Nachweises von Phenylhydrazin und seinen Derivaten mit Isatin, vgl. Schultz u. Bruno Uebler, Diss. Technische Hochschule München 1925, S. 14.

durch Umkrystallisieren aus Pyridin das reine Phenonaphthocarbazolchinon in schönen orangefarbenen Rechtecken und Krystallnadeln lieferte. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Produktes liegt bei 308°.

Gelb 4 und Salpetersäure

Je 10 g Gelb 4 wurden eingetragen in jeweils 45 ccm Salpetersäure mit 10, 30, 40, 50% HNO_3-Gehalt und nach Ablauf der zum Teil stürmisch verlaufenden Abspaltung von schwefliger Säure im Wasserbad 2—3 Tage auf 25° erwärmt. Das Reaktionsgemisch hatte dunkelrote Farbe angenommen. Aus ihm schieden sich nach einiger Zeit, hauptsächlich bei den höheren Konzentrationen der Salpetersäure, harzige Schmieren aus. Daneben bestand aber noch ein hellgelb bis leuchtend zinnoberrot gefärbter Bodensatz, der in Wasser unlöslich ist, ebenso in verdünnten Säuren. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und fällt auf Zugabe von Wasser unverändert wieder aus. In heißer 10prozent. Natronlauge ist er etwas löslich. Der braunrote Ton der alkalischen Lösung schlägt bei Zugabe von wenig Hydrosulfit in ein tiefes Dunkelgrün um (Chinhydronbildung?). In Alkohol, Eisessig, Pyridin usw. ist das Rohprodukt leicht löslich.

Zu seiner Reinigung wurde das rote Pulver zunächst in Alkohol gelöst; dann wurde vom Ungelösten abfiltriert, der Alkohol weggedampft, der rote Rückstand aus wenig Pyridin umkrystallisiert und durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Das so erhaltene reine Produkt besteht aus feinen, hellgelb gefärbten Nadeln und schmilzt bei 233°. Aus der Analyse berechnet sich für die neue Substanz eine Zusammensetzung etwa gemäß der Formel $C_{16}H_{10}N_4O_3$, also mit sehr hohem N-Gehalt, während dem Carbazolchinon die Formel $C_{16}H_9NO_2$ entspricht.

2,959 mg Subst.: 6,570 mg CO_2, 0,871 mg H_2O. — 3,600 mg Subst.: 0,6296 ccm N (24°, 726 mm).

C 60,56 H 3,29 N 19,2

Behufs Aufklärung der Konstitution soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

Phenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 4 mittels Oxalsäure

50 g Gelb 4 wurden mit etwa 500 ccm 10prozent. Oxalsäurelösung 2—3 Tage auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei entwickeln sich reichliche Mengen schweflige Säure, und es treten zudem ähnliche Farbenumschläge auf wie bei der Darstellung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4 durch Erhitzen mit Salzsäure. Nach Beendigung der Reaktion wurde von einer schwach rot gefärbten Lösung ein hellbrauner bis olivfarbener Bodensatz abfiltriert und nach dem Auskochen mit Ammoniak durch Verküpen gereinigt, wobei wieder im Stickstoffstrom gearbeitet wurde. Dann wurde der Farbstoff in Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin oder Chinolin gelöst und daraus in schönen orangefarbenen Krystallen erhalten, die hinsichtlich ihres Schmelzpunktes, ihrer Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und ihrer sonstigen Eigenschaften mit dem Phenonaphthocarbazolchinon übereinstimmten.

Eine Herabsetzung der Konzentration der Oxalsäurelösung von 10 auf 5% bewirkte eine starke Verlangsamung der Reaktion, derart, daß selbst nach 3—4tägigem Kochen noch unverändertes Gelb 4 sich vorfindet, das sich durch die Bildung des roten Hydrazinoazofarbstoffes beim Lösen in heißem Alkali zu erkennen gibt.[1]) Desgleichen bewirkt eine zu hohe Temperatur anscheinend einen etwas anderen Reaktionsverlauf, denn es findet sich im Bodensatz neben dem Phenonaphthocarbazolchinon noch ein anderer alkaliunlöslicher Körper vor.

Kondensation von Orange II mit p-Chlorphenylhydrazin bei Gegenwart von Bisulfit

100 g Orange II wurden mit 750 ccm Bisulfitlösung (36prozent.) auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung eintritt; dann wurde eine Lösung von 40 g p-Chlorphenylhydrazin (als Chlorhydrat) zugegeben und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach einer Stunde traten kleine gelbe Krystallnädelchen auf, deren Zahl ständig zunahm, so daß gegen Ende der Reaktion der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei erstarrte. Wenn die Kondensation vollständig ist,

[1]) Vgl. Bucherer u. Stickel, a. a. O. S. 338.

d. h. wenn eine Probe des Kolbeninhalts, auf Filtrierpapier gegossen und mit Natronlauge betupft, keinen Farbenumschlag mehr ergibt, wird die Reaktion unterbrochen und der Krystallbrei abgenutscht. Der entstandene Farbstoff ist in Wasser fast gar nicht, in Alkohol, Benzol und den übrigen gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, kann jedenfalls nur sehr schwer aus ihnen umkrystallisiert werden. Dagegen zeigt er eigentümlicherweise eine ziemlich große Löslichkeit in Phenol und wurde daraus auch umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wurden die getrockneten Krystalle in der entsprechenden Menge „Phenolum liquefactum" (d. i. mit wenig Wasser eben flüssig gemachtes Phenol) heiß gelöst. Wird dann langsam gekühlt, so scheidet sich das „p-Chlorgelb 4" aus der Lösung in schönen, langen Krystallnadeln von kanariengelber Farbe aus. Waschen mit Alkohol und Äther macht die Krystalle frei von anhaftendem Phenol.

p-Chlorrot aus p-Chlorgelb 4

Analog dem Versuch von Bucherer und Stickel[1]) wurde durch Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Lösung von p-Chlorgelb 4 der entsprechende Hydrazinoazofarbstoff dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

0,1445 g Subst.: 0,0787 g $BaSO_4$. — 0,1498 g Subst.: 15,4 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{22}H_{16}N_4O_3SClNa$ (Mol.-Gew. 474)	Ber. S 7,3	N 11,4
	Gef. „ 7,48	„ 11,3
Verhältnis S : N	Ber. 1 : 1,6	Gef. 1 : 1,51

In gleicher Weise wie das sogenannte Rot 1 zeigt auch dieser Farbstoff die Neigung, sich zum Disazofarbstoff zu oxydieren, doch geht bei dem p-Chlorderivat dieser Prozeß weniger rasch vor sich.

p-Chlorrot + Natriumnitrit und Essigsäure

Ein Teil des frisch dargestellten p-Chlorrots wurde in Eisessig suspendiert und unter Kühlung in langsamem Tempo mit einem Überschuß von Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Es schieden sich weiße Flocken ab, deren nähere Untersuchung

[1]) A. a. O., S. 338.

ergab, daß sie nicht einheitlich sind, sondern sich in einen wasserlöslichen, größeren Anteil und in einen wasserunlöslichen, kleineren Anteil trennen lassen. Jener scheidet sich beim Abkühlen der heißen Lösung zunächst als ein Öl ab, das auf Zugabe von Natronlauge in schöne farblose Krystallblättchen übergeht. Auch sonst entspricht die Substanz in ihrem Verhalten der bereits von Bucherer und Stickel beschriebenen Phenyl-pseudazimid-sulfonsäure.[1])

Der wasserunlösliche Anteil ist chlorhaltig und daher wohl als p-Chlorphenylpseudazimid anzusprechen. Doch ergab auch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin noch kein analysenreines Produkt.

p-Chlorphenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 4 und Salzsäure

Kocht man p-Chlorgelb 4 mit 20prozent. Salzsäure am Rückflußkühler, so verläuft die Reaktion durchaus ähnlich der bereits geschilderten Darstellung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4. Der entstandene Bodensatz wurde von der Mutterlauge, die Ammoniak und Sulfanilsäure enthielt, abfiltriert, mit Ammoniak ausgekocht und der hellbraune Rückstand aus Alkohol–Chinolin umkrystallisiert. Das p-Chlorphenonaphthocarbazolchinon erhält man auf diese Weise in schönen lanzettförmigen Nädelchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe lösen. Ein noch reineres Produkt gewinnt man durch reduzierende Acetylierung (nach Liebermann) mit Essigsäureanhydrid, Eisessig, Zinkstaub und Natriumacetat.

Das Acetat des p-Chlor-phenonaphthocarbazolchinons krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmp. 250° und läßt sich in alkoholischer Lösung leicht verseifen, wobei dann das zurückgebildete Chinon aus dem Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisiert.

2,754 mg Subst.: 0,159 ccm N (18°, 721 mm). — 0,0704 g Subst.: 0,0365 g AgCl.

$C_{16}H_8O_2ClN$ (Mol.-Gew. 281)	Ber. N 4,9	Cl 12,4
	Gef. „ 5,0	„ 12,8
Verhältnis N : Cl	Ber. 1 : 2,43	Gef. 1 : 2,5

[1]) A. a. O., S. 340.

Kondensation von Orange II mit p-Bromphenylhydrazin und Bisulfit

7 g p-Bromphenylhydrazin wurden mit 27 g Orange II und 60 ccm Bisulfitlösung (36prozent.) nach der bereits beschriebenen Methode kondensiert. Es wird dabei zweckmäßig auf dem Babotrichter erwärmt (unter Rückflußkühlung), wobei außerdem noch zu beachten ist, daß die Konzentration des Bisulfits nicht zu groß ist, da sonst leicht eine Zersetzung des p-Bromphenylhydrazins eintreten kann. Nach ungefähr 8- bis 10stündigem Kochen war die Reaktion vollendet, und der Farbstoff konnte aus der Lösung ausgesalzen werden. Durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Aussalzen gewinnt man ihn schließlich in Form von hellgelben Nadeln, die aber immer noch etwas Kochsalz enthalten.

0,2226 g Subst.: 0,1555 g $BaSO_4$. — 0,1375 g Subst.: 0,0471 g AgBr.

$C_{22}H_{17}O_4N_4S_2BrNa_2$ (Mol.-Gew. 623)	Ber. S 10,2	Br 12,8
	Gef. „ 9,98	„ 14,5 (!)
S : Br = 1 : 1,3	1 : 1,4	

Mit Alkali gekocht, ergibt das p-Bromgelb den entsprechenden bromierten Hydrazinofarbstoff.

p-Bromphenonaphthocarbazolchinon aus p-Bromgelb 4 mittels Salzsäure

p-Bromgelb 4 liefert beim Erhitzen mit 20prozent. Salzsäure einen braunschwarzen Bodensatz. In der Mutterlauge sind, wie bis jetzt in jedem Fall, Sulfanilsäure und Ammoniak nachzuweisen. Das Rohprodukt wurde mit Ammoniak ausgekocht, filtriert und der Rückstand sodann in Alkohol gelöst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt der Farbstoff als hellbraungefärbtes Pulver. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauem Ton. Durch Sublimation im Vakuum läßt sich eine noch weitergehende Reinigung des Rohproduktes ermöglichen, und man erhält auf diesem Wege das Bromphenonaphthocarbazolchinon in Form schöner, hellgelb bis hellbraun gefärbter Blättchen.

0,1710 g Subst.: 0,0941 g AgBr.

$C_{16}H_8O_2NBr$ (Mol.-Gew. 326)	Ber. Br 24,6	Gef. Br 23,4

Kondensation von o-Methoxyphenylhydrazin mit Orange II und Bisulfit

50 g Orange II wurden mit etwa 300 ccm Bisulfitlauge auf dem Wasserbade bis zur Bildung der gelben Bisulfitverbindung erhitzt und dann 25 g o-Methoxyphenylhydrazin (in Form des Chlorhydrates) zugegeben. Nach 10—12 stündigem Erwärmen hatte sich das gewünschte Kondensationsprodukt gebildet, das ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhält es so in gelben Nadeln, die in Wasser etwas weniger leicht löslich sind als das gewöhnliche Gelb 4.

o-Methoxy-Rot aus Methoxy-Gelb 4

Durch Einleiten von Wasserdampf in eine Lösung des o-Methoxy-Gelb in 10prozent. Natronlauge wurde zunächst der Farbton der Lösung tiefdunkelrot; beim Erkalten schied sich dann der Hydrazinoazofarbstoff in schillernden roten Blättchen aus. Zur Bestimmung des Methoxylgehalts wurde nicht die Zeiselsche Methode, sondern die abgeänderte Methode von Kirpal-Bühn[1]) verwendet. Sie unterscheidet sich von der Zeiselschen dadurch, daß zum Abfangen der Jodmethyldämpfe nicht alkoholische Silbernitrat verwendet wird; sondern das Jodmethylat vereinigt sich mit dem vorgelegten Pyridin zu einer Additionsverbindung. Diese Pyridinlösung wird dann auf dem Wasserbad eingedampft und der Jodgehalt des mit Wasser aufgenommenen Rückstandes durch Titration mittels n/10-Silbernitratlösung bestimmt.

0,063 g Substanz verbrauchten 1,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{22}H_{21}N_4O_4SNa$ (Mol.-Gew. 460) Ber. OCH_3 6,7 Gef. OCH_3 5,9

o-Methoxy-phenonaphthocarbazolchinon aus o-Methoxy-Gelb 4 mittels 20prozent. Salzsäure

Durch 6—8stündiges Kochen mit 20prozent. Salzsäure wurde ein braungefärbtes Rohprodukt gewonnen, das in Alkali

[1]) Herr Dr. Lieser hat durch kleine Veränderungen in den Abmessungen der Apparatur der Kirpal-Bühnschen Methode ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, mit einer Einwaage von nur 0,05 bis 0,03 g und einem Verbrauch an Jodwasserstoffsäure von 2—2,5 ccm auszukommen.

leicht löslich ist und sich in dieser Lösung mit Hydrosulfit zu einer hellgelben Küpe reduzieren läßt. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbe. Weiterhin löst es sich leicht in Benzol und Alkohol. Daraus erhält man das reine o-Methoxy-phenonaphthocarbazolchinon beim Umkrystallisieren in Form hellbrauner Krystalle.

0,1482 g Subst.: 6,8 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{17}H_{11}O_3N$ (Mol.-Gew. 265) Ber. N 5,5 Gef. N 5,1

Darstellung des p-Methoxy-phenylhydrazins

In Anlehnung an die Vorschriften Altschuls[1]) zur Darstellung des p-Äthoxy-phenylhydrazins wurden 22 g p-Anisidin in 180 g Wasser und 50 ccm Salzsäure gelöst und dann unter Eiskühlung mit einer Lösung von 13 g $NaNO_2$ diazotiert. Nach beendeter Diazotierung wurde das Diazosulfonat durch Eingießen in eine gekühlte Lösung von 100 g Natriumsulfit hergestellt. Dieses scheidet sich auf Zugabe von Kochsalz in Form eines feinen schwefelgelben Krystallniederschlages aus; dieser wird sofort abgesaugt und in 150—200 ccm Wasser gelöst. 20 g Zinkstaub und 20 ccm Eisessig bewirken Entfärbung, indem das diazosulfonsaure zum hydrazinosulfonsauren Salz reduziert wird. Dieses wird mit Kochsalz ausgesalzen und in alkoholischer Lösung mit konz. Salzsäure zersetzt. Das so erhaltene Chlorhydrat bildet einen weißen Krystallbrei, der dann mit Orange II-Bisulfit kondensiert wurde.

Kondensation von p-Methoxy-phenylhydrazin mit Orange II und Bisulfit

Dem o-Methoxy-Gelb 4 analog wurde das p-Methoxyderivat dargestellt. Doch verlief hier eigenartigerweise die Reaktion weniger glatt, und auch die Ausbeuten blieben hinter dem mit dem o-Methoxyphenylhydrazin erzielten Ergebnis weit zurück. In seinen Eigenschaften hat das p-Methoxy-Gelb 4 mit dem o-Derivat große Ähnlichkeit.

---

[1]) Ber. 25, 1842 (1892).

p-Methoxy-phenonaphtocarbazolchinon aus p-Methoxygelb 4 mittels 20 prozent. Salzsäure

20-prozent. Salzsäure ergab beim Kochen mit p-Methoxygelb 4 einen graubraunen Bodensatz, der abfiltriert wurde. Er löste sich zum größten Teil in heißem Alkohol und wurde daraus umkrystallisiert. Die so gewonnenen kleinen braunen Krystalle zeigen in konz. Schwefelsäure eine weinrote Lösungsfarbe.

2,97 mg Subst.: 0,124 ccm N (18°, 731 mm).

$C_{17}H_{11}NO_3$ (Mol.-Gew. 277) Ber. N 5,1 Gef. N 5,9

Kondensation von Orange II mit p-Dihydrazinodiphenyl und Bisulfit

p-Dihydrazinodiphenyl wurde nach den Angaben von Arheidt[1]) aus tetrazotiertem Benzidin durch Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure nach Meyer-Lecco dargestellt.

50 g Orange II wurden in 400 ccm Bisulfitlauge auf dem Wasserbade gelöst und mit einer Mischung aus 25 g salzsaurem Dihydrazinodiphenyl und 10 ccm einer 10 prozent. Natronlauge versetzt. Nach 8 stündigem Kochen ging die bekannte Reaktion mit Alkali (Tüpfelprobe) allmählich zurück; auch fiel die Prüfung auf etwa noch vorhandenes Dihydrazinodiphenyl mittels Isatin negativ aus. Es gelang allerdings nicht, die Reaktion vollständig zu Ende zu bringen; es waren vielmehr noch am Schluß große Mengen der nicht kondensierten Orange II-Bisulfitverbindung vorhanden. Ein beträchtlicher Anteil des Dihydrazinodiphenyls wird nämlich durch das überschüssige Bisulfit in die N-Sulfonsäure übergeführt, wie aus dem positiven Ergebnis der Isatinprobe nach dem Sauerkochen des Filtrates hervorgeht. Deshalb zeigte sich das gewonnene Endprodukt auch nur zu einem Teil gegen kaltes Alkali beständig. Beim Erhitzen entstand ein blauroter Farbstoff, der wohl als der Hydrazinoazofarbstoff angesehen werden kann.

Einwirkung von Salzsäure auf das Kondensationsprodukt aus Orange II + p-Dihydrazinodiphenyl und Bisulfit

5 g des erhaltenen gelben Farbstoffes (der aber noch Orange II-Bisulfitverbindung enthielt) wurden mit 20 prozent.

[1]) Ann. Chem. 239, 208 (1887).

Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Die gelbe Farbe verwandelte sich bald in Rot, während gleichzeitig schweflige Säure abgespalten wurde. Schließlich wurde der entstandene braune Niederschlag abfiltriert. Er ist unlöslich in Ammoniak, geht aber in heißer Natronlauge zum größten Teil in Lösung. Die rotbraune alkalische Lösung läßt sich mit Hydrosulfit verküpen; auf Papier gegossen, oxydiert sie sich rasch zurück.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Rohprodukt mit intensiv blauer Farbe. Außerdem löst es sich noch in Alkohol und kann daraus in feinen Kryställchen erhalten werden. Zu einer Analyse reichte die erhaltene Menge jedoch nicht aus.

Kondensation von 2-Naphtylhydrazin-8-sulfonsäure mit Orange II und Bisulfit

Das Hydrazin aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure wurde in üblicher Weise durch Reduktion mittels Zinnchlorür + Salzsäure gewonnen.

Zur Herstellung des Kondensationsproduktes wurden 10 g Orange II in 75 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Bisulfitlösung auf dem Wasserbad in das Bisulfitanlagerungsprodukt übergeführt. Dann wurde die 2-Naphthylhydrazin-8-sulfonsäure (6 g), in heißem Wasser gelöst, hinzugefügt und das Ganze am Rückflußkühler gekocht; nach etwa 8—10 Stunden war die Kondensation beendet. Das entstandene „Gelb" ist in Alkohol nur wenig und auch in Wasser nicht sehr leicht löslich. Aus Wasser umkrystallisiert stellt es ein gelbes bis goldgelbes Pulver dar, das anscheinend (vgl. Analyse) wasserhaltig[1]) ist.

0,2082 g Subst.: 0,1904 g $BaSO_4$. — 3,975 mg Subst.: 0,2578 ccm N (21°, 722 mm).

$C_{26}H_{19}O_9N_4S_3Na_3$ (Mol.-Gew. 696) Ber. S 13,8 N 8,0
Gef. „ 12,5 „ 7,2

Verhältnis N : S Ber. 1 : 1,71 Gef. 1 : 1,76

Einwirkung von 20 prozent. Salzsäure auf den Farbstoff aus Orange II und 2-Hydrazinonaphthalin-8-sulfonsäure

Der gelbe Farbstoff aus Orange II und 2-Hydrazinonaphthalin-8-sulfonsäure wurde mit 20 prozent. Salzsäure am

[1]) Für das Tri-Na-Salz mit $4H_2O$ berechnet sich S 12,5 und N 7,3.

Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzem Erwärmen ist das gesamte Bisulfit als schweflige Säure abgespalten, und nach 3—4 stündigem Kochen scheidet sich ein weinrot gefärbter Bodensatz ab. Dieser löst sich in konz. Schwefelsäure mit reiner, intensiv blauer, in Alkali mit rotbrauner Farbe und bildet auf Zugabe von Hydrosulfit eine gelbe Küpe. In Alkohol ist er schwer löslich, dagegen leicht in Pyridin. Daraus umkrystallisiert, bildet das reine Dinaphthocarbazolchinon honiggelbe bis rot gefärbte wetzsteinförmige Krystallnadeln, die im Vakuum z. T. in hellgelben Blättchen sublimieren.

Darstellung der 1-Hydrazino-anthrachinon-2-sulfonsäure

Hydrazino-anthrachinonsulfonsäuren wurden anscheinend bis jetzt noch nicht dargestellt. Möhlau[1]) hat Hydrazine aus den nicht sulfonierten Aminoanthrachinonen hergestellt. Seine Beobachtung, daß bei der Reduktion der Diazoverbindungen aus den Aminoanthrachinonen die Meyer-Leccosche Methode vollkommen versagt, hat auch hier im Falle der 1,2- und der 2,3-Aminoanthrachinonsulfonsäure ihre Bestätigung gefunden. Es wurden deshalb, in Anlehnung an das von Möhlau angegebene Verfahren, 30 g 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in 120 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dann unter kräftigem Rühren in 150—180 ccm Wasser eingegossen. In den entstandenen Brei ließen wir unter guter Kühlung eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser zufließen (Mündung des Tropftrichters in der Flüssigkeit). Die Diazotierung ist beendet, wenn mit Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Nitrit angezeigt wird und eine Probe des Reaktionsgemisches, in Wasser gegossen, nicht rotgelb, sondern grau ausflockt. Das Diazoniumsulfat wurde abgesaugt, in Wasser gelöst, mit konz. Pottaschelösung neutralisiert und in eine Lösung von 22 g Kaliumsulfit langsam eingerührt. Das entstandene Diazosulfonat wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und bei 70—80° zum anthrachinonylhydrazin-N, 2-disulfonsauren Salz, durch Zugabe einer Lösung von 30 g Zinnchlorür in 80 ccm konz. Salzsäure, reduziert. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von intensiv

[1]) Möhlau, Ber. 45, 2233 (1912); vgl. D.R.P. 231786; Frdl. X, 750 (Chem. Zentralbl. 1912, I, 179).

Rot nach Gelb. Durch Einengen und Aussalzen wurde das disulfonsaure Salz erhalten und dieses durch schwaches Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in die 1-Hydrazino-2-monosulfonsäure übergeführt, die, aus Wasser umkrystallisiert, ein gelbes Pulver bildet.

3,955 mg Subst.: 0,296 ccm N (23°, 721 mm).
$C_{14}H_{10}O_5N_2S$ (Mol.-Gew. 318) Ber. N 8,7 Gef. N 8,2

Phenonaphthocarbazolchinon-6-sulfonsäure aus „Croceinorange-Phenylhydrazin-Gelb" und Salzsäure

Der von Bucherer und Sonnenburg[1]) dargestellte gelbe Farbstoff aus Croceinorange und Phenylhydrazin-Bisulfit wurde mit 20 prozent. Salzsäure auf dem Wasserbad ungefähr 10 bis 15 Stunden erhitzt. Es entwickelten sich Schwefligsäuredämpfe. Nach Beendigung der Reaktion wurde in einer Porzellanschale bis auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Neben reichlichen Mengen von Kochsalz und Ammonchlorid schied sich ein gelb bis hellbraun gefärbtes Pulver ab. Dieses ist in Ammoniak und Natronlauge löslich und läßt sich in dieser Lösung mit Hydrosulfit verküpen. Die Reinigung dieses so erhaltenen Küpenfarbstoffes bereitete wegen seiner großen Löslichkeit und seiner geringen Neigung zu krystallisieren einige Schwierigkeiten. Durch öfteres Lösen in Alkohol, dem etwas Pyridin zugesetzt war, erhielten wir ihn schließlich in Form hellorange gefärbter Krystalle.

3,912 mg Subst.: 9,150 ccm N (21°, 719 mm). — 9,1942 g Subst.: 0,1533 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_9O_5NS$ (Mol.-Gew. 329)	Ber.	N 4,25	S 9,74	N : S	1 : 2,3
	Gef.	„ 4,21	„ 10,8	„	1 : 2,5

Kondensation von Anilin-diazo-β-Oxynaphthoesäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit

2,3-Oxynaphthoesäure ist beim Kochen mit Bisulfit nicht beständig, da sofort die Carboxylgruppe abgespalten wird, eine Tatsache, die schon Bucherer und Seide[2]) bei der Kondensation von β-Oxynaphthoesäure mit Phenylhydrazin festgestellt haben.

---

[1]) A. a. O., S. 42.
[2]) Bucherer u. Seide, dies. Journ. [2] 77, 406 (1908).

Versucht man nun, den Azofarbstoff aus der β-Oxynaphthoesäure und diazotiertem Anilin nach den Bedingungen, die von Bucherer und Stickel[1]) für das Gelb 4 angegeben wurden, zu kondensieren, so zeigte sich, daß man über das Anlagerungsprodukt von Bisulfit an Anilin-diazo-β-naphthol nicht hinauskommt, indem nämlich durch Kohlensäureabspaltung der unlösliche Anilin-diazo-β-naphtholfarbstoff entsteht, der in dieser Form nur mit Bisulfit, nicht aber mit Phenylhydrazin weiter reagiert. Wir gingen deshalb so vor, daß wir zunächst den roten β-Oxynaphthoesäure-azofarbstoff mit Wasser anteigten und die Suspension zum Kochen erhitzten. Dazu ließen wir eine ebenfalls bis zum Kochen erhitzte Lösung der entsprechenden Menge Phenylhydrazin-Bisulfit zufließen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad schieden sich gelbe Krystalle in großer Menge ab, die abfiltriert wurden. Das Rohprodukt wurde getrocknet, zur Entfernung des in geringer Menge vorhandenen Anilin-diazo-β-naphtholfarbstoffs 2—3 mal mit Benzol ausgekocht und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der reine Farbstoff bildet kanariengelbe Nadeln (Gelb 5).

0,1052 g Subst.: 0,0596 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{19}N_4O_3SNa$ (Mol.-Gew. 441) Ber. S 7,3 Gef. S 7,7

Beim Kochen mit Alkali entsteht der entsprechende Hydrazinoazofarbstoff, der gleichfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

1,341 mg Subst.: 0,643 ccm N (22°, 723 mm).

$C_{22}H_{18}N_4$ (Mol.-Gew. 339) Ber. N 16,7 Gef. 16,3

Phenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 5 mit 20prozent. Salzsäure

Kocht man das oben beschriebene Gelb 5 mit 20prozent. Salzsäure, so treten die gleichen Änderungen des Farbtons der Reaktionslösung ein, wie sie bereits beim Gelb 4 beschrieben worden sind. Zum Schluß erhielten wir das bekannte Phenonaphthocarbazolchinon neben Anilin und Ammonchlorid.

Kondensation des Anilin-diazo-β-Oxynaphthoesäurefarbstoffs mit p-Chlorphenylhydrazin

Unter Anwendung der bereits besprochenen Vorsichtsmaßregeln gelang auch die Kondensation des Azofarbstoffes mit

[1]) Bucherer u. Stickel, a. a. O., S. 337.

dem p-Chlorderivat des Phenylhydrazins. Das p-Chlorgelb 5, das nur eine Sulfogruppe in seinem Molekül enthält, krystallisiert in blaßgelben Nadeln, die auffälligerweise in Wasser viel leichter löslich sind als das p-Chlorgelb 4 mit seinen zwei Sulfogruppen. Auch sublimieren die Krystalle des p-Chlorgelb 5 im Vakuum schon bei etwa 200°.

0,1920 g Subst.: 0,1706 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{13}N_4O_6SClNa$ (Mol.-Gew. 521) Ber. S 11,5 Gef. S 12,2

In bekannter Weise ließen sich der Hydrazinoazofarbstoff durch Kochen mit Alkali und das p-Chlorphenonaphthocarbazolchinon durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten.

Kondensation von Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit

100 g Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäurefarbstoff wurden in Wasser gelöst und zur kochenden Lösung 30 g Phenylhydrazin und 600 ccm Bisulfitlauge gegeben. Nach 10—12 stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Der entstandene Farbstoff wurde ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert; er bildet lange gelbe Nadeln.

0,1152 g Subst.: 0,084 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}N_4S_2Na_2$ (Mol.-Gew. 544) Ber. S 11,7 Gef. S 10,1

Gelb aus Anilin-diazo-2,8-Naphtholsulfonsäure + 20 prozent. Salzsäure

Das oben beschriebene „Gelb“ wurde am Rückflußkühler mit 20 prozent. und später auch mit konz. Salzsäure gekocht. Es trat aber keine Veränderung ein. Die gelbe Lösungsfarbe wurde zwar nach mehrtägigem Kochen etwas dunkler, der abfiltrierte Rückstand zeigte jedoch nicht die Eigenschaften des erwarteten Phenonaphthocarbazolchinons. Er ergab vielmehr beim Kochen mit Natronlauge den bekannten roten Hydrazinoazofarbstoff, erwies sich also als unverändertes Ausgangsmaterial. 50 prozent. Schwefelsäure bewirkt zwar schon in der Kälte Abspaltung von schwefliger Säure, führt aber ebenfalls nicht zum Phenonaphthocarbazolchinon. Das aus Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure und p-Chlorphenyl-hydrazin-Bisulfit dargestellte „Gelb“ erwies sich gegen Kochen mit Salzsäure gleichfalls als beständig.

I. Einwirkung von 20prozent. Salzsäure auf das Bisulfitanlagerungsprodukt aus Orange II

20prozent. Salzsäure, zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Anlagerungsproduktes von Bisulfit an Orange II gegeben, bewirkt schon in der Kälte eine kräftige Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei 10—16stündigem Kochen am Rückfluß verschwindet allmählich der Farbstoff aus der Lösung, und schließlich hinterbleibt ein grauer Bodensatz und eine farblose Lösung. Im Röhrchen trocken erhitzt, liefert diese graue Substanz ein gelbes Sublimationsprodukt. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man lanzettförmige, gelbe Nädelchen, die bei etwa 180° schmelzen. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften stimmt das erhaltene Produkt mit dem Oxynaphthochinon überein; so zeigt z. B. das Anilid denselben Schmelzpunkt wie das nach Liebermann[1]) aus Oxynaphthochinon dargestellte Produkt, nämlich 179—180°.

II. 2-Oxy-α-naphthochinon aus Orange II

100 g Orange II wurden mit etwa 500 ccm 20prozent. Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit krystallisierte die freie Farbstoffsäure in roten, metallisch glänzenden Nädelchen aus. Nach 12—16stündigem Kochen zeigte der Kolbeninhalt nicht mehr das intensive Gelbrot des Orange II, sondern nur mehr einen schwach weinroten Ton. Beim Kochen einer Probe mit Alkali und Hydrosulfit entstand eine gelb gefärbte Küpe eines anderen Farbstoffes, die beim Aufgießen auf Papier rasch den tiefdunkelbraunen Ton der alkalischen Lösung zurückgewann. Aus der weinroten Lösung schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen feiner braunschwarzer Krystallnädelchen ab, die abfiltriert wurden. Die Gesamtausbeute betrug ungefähr 49 g Rohprodukt (enthält Sulfanilsäure).

Die Löslichkeit der so gewonnenen Kryställchen in Wasser ist sehr gering; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit karminroter Farbe. Mit Erdalkalien liefert die Substanz wasserlösliche Salze, mit deren Hilfe dann auch die Reinigung

[1]) Liebermann, Ann. 211, 82 (1882); vgl. ferner O. Fischer, Ber. 25, 2732 (1892).

sich durchführen ließ. Zu diesem Zwecke wurde der Krystallniederschlag längere Zeit mit einer Aufschlämmung von Bariumcarbonat gekocht und schließlich vom Ungelösten abfiltriert. Beim langsamen Einengen auf dem Wasserbad schied sich das Bariumsalz des Oxynaphthochinons in schönen glänzenden sienabraunen Nadeln aus. Durch Zersetzen mit Säuren ließ sich daraus ein sehr reines Produkt gewinnen, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser durch Sublimieren im Vakuum (13—15 mm) bei ungefähr 112° weiterhin gereinigt wurde. Während das sehr unreine Rohprodukt unscharf zwischen 160 und 170° schmolz, zeigten die gereinigten bernsteingelben Krystallnadeln den scharfen Schmp. 179°, der auch in der Literatur für das Oxynaphthochinon angegeben ist. [1])

Im Reagenzglas zusammen mit Zinkstaub erhitzt, liefert die Substanz ein weißes Sublimationsprodukt, das sich als Naphthalin erwies. In dem salzsauren Filtrat des Reaktionsgemisches war neben Ammoniak noch Sulfanilsäure vorhanden. Phenylhydrazin-p-sulfonsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Orange I und 20 prozent. Salzsäure

Versuche, analog wie beim Orange II, den Sulfanilsäurediazo-α-naphtholfarbstoff durch Kochen mit Salzsäure in 2-Oxy-α-naphthochinon überzuführen, führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Es trat zwar nach längerem Erhitzen sichtlich eine Veränderung des Farbtons der Lösung von Violettblau nach Siena- bis Olivbraun ein; auch konnte ein schwarzer Bodensatz abfiltriert werden, der aber bisher allen Versuchen, ihn zu reinigen, trotzte. Im Filtrat konnte auch diesmal neben Ammoniak noch Sulfanilsäure nachgewiesen werden.

β-Anilino-α-naphthochinon aus Orange II durch Erhitzen mit Anilin und Salzsäure

50 g Orange I wurden mit 400 ccm 10 prozent. Salzsäure und 100 g Anilin 10—16 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Vorübergehend ausgeschiedene Krystallnadeln der freien Farb-

[1]) Martius u. Griess, Ann. 134, 377 (1865); Graebe, Ann. 154, 321 (1871); Diehl u. Merz, Ber. 11, 1315 (1878).

stoffsäure gingen nach längerem Kochen in Lösung. Schließlich erhielten wir neben der schwach oliv gefärbten Lösung einen schwarzbraunen Bodensatz, von dem abfiltriert wurde. In der Mutterlauge konnten wieder Ammoniak und Sulfanilsäure nachgewiesen werden, hingegen keine Phenylhydrazin-p-sulfonsäure. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 20—25 g.

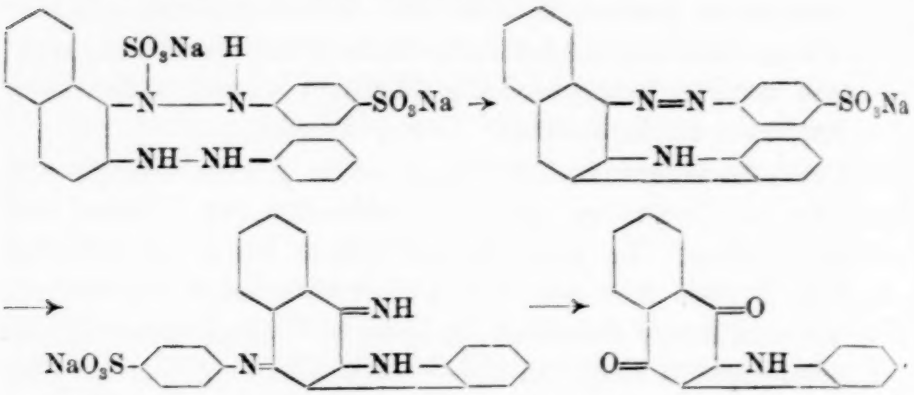
Der schwarzbraune Rückstand ist in Alkohol löslich und krystallisiert daraus in schönen rubinroten, zu Drusen vereinigten Nadeln. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit weinroter Farbe. Aus dem rohen Farbstoffgemisch wurde u. a. eine in verdünnter Salzsäure unlösliche Verbindung erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187—189°. Ein Vergleich mit dem aus Oxynaphthochinon und Anilin in Eisessig dargestellten Anilinonaphthochinon ergab keinen Unterschied. Auch ließ sich das oben beschriebene Produkt durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in Oxynaphthochinon überführen. Versuche, an Stelle des Anilins Phenylhydrazin oder Phenylhydrazin-p-sulfonsäure zu verwenden, führten nicht zu den erhofften Produkten.

Zusammenfassung der Ergebnisse

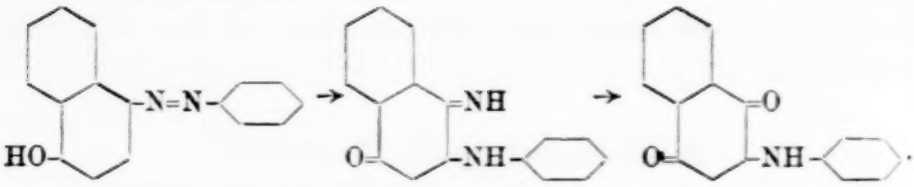
Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde die Aufklärung des eigenartigen Reaktionsverlaufs bei der Bildung von Phenonaphthocarbazolchinon aus dem sogenannten „Gelb 4“ durch Kochen mit Salzsäure von verschiedenen Seiten her in Angriff genommen.

Die von Bucherer und Rauch geäußerte Vermutung, daß bei der Reaktion Phenylhydrazin-p-sulfonsäure entsteht, konnte nicht bestätigt werden. Es wurde vielmehr festgestellt, daß Sulfanilsäure und Ammoniak entstehen. Sulfanilsäure konnte in reichlichen Mengen isoliert werden, während die Abwesenheit von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure durch den negativen Ausfall der Probe mit Isatin sichergestellt wurde. Die bisherige Auffassung des Reaktionsmechanismus erhält dadurch eine grundsätzliche Abänderung insofern, als die Entstehung eines Chinons aus einem Azofarbstoff durch intramolekulare Wanderung oder Umlagerung erklärt werden kann, und zwar erscheint nach unseren Untersuchungen die Annahme einer

Wanderung vom Stickstoff in den Kern und einer anschließenden Hydrolyse als die geeignetste:



Dazu steht in enger Beziehung die alte Beobachtung von O. Fischer und Hepp, die aus Anilin-diazo-α-naphthol durch Erhitzen mit Eisessig neben anderen Produkten Anilinonaphthochinon erhielten:



Eine weitere Stütze der oben ausgesprochenen Annahme einer Wanderung und Hydrolyse bilden die Ergebnisse der Versuche beim Kochen von Orange I und Orange II mit Salzsäure, wobei Orange I, bei Gegenwart von Anilin, Anilinonaphthochinon und Orange II, mit Salzsäure allein, Oxynaphthochinon lieferten.

Weiterhin wurden Derivate des Gelb 4 hergestellt, und zwar unter Verwendung der folgenden Hydrazine: p-Chlorphenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, o- und p-Methoxyphenylhydrazin, 2,8-Naphthylhydrazinsulfonsäure und 2-Hydrazino-anthrachinon-3-sulfonsäure.

Von sonstigen Azofarbstoffen wurden die folgenden mit Phenylhydrazin und Bisulfit kondensiert: Anilin-diazo-oxynaphthoesäure, Anilin-diazo-2,6-naphtholsulfonsäure und Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure.

Während p-Chlorphenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin und 2,8-Naphthylhydrazinsulfonsäure sich mit den betreffenden

Azofarbstoffen mit guten Ausbeuten kondensieren ließen, waren die Ausbeuten bei o- und besonders bei p-Methoxyphenylhydrazin weniger befriedigend. Die Kondensationsversuche mit den Anthrachinonylhydrazinen schlugen vorläufig fehl; doch ist zu hoffen, daß bei Verwendung von Anthrachinonylhydrazindisulfonsäuren die Löslichkeit in Bisulfit genügend groß ist, um eine Kondensation mit Orange II zu ermöglichen. Der Anilin-diazo-β-oxynaphthoesäurefarbstoff ist gegen Kochen mit Bisulfit recht empfindlich; doch konnte auch bei diesem die Kondensation mit Phenylhydrazin durchgeführt werden, noch ehe sich unter Abspaltung von CO_2 der unlösliche Anilin-diazo-β-naphtholfarbstoff bilden konnte, der die zu dem entsprechenden „Gelb“ führenden Reaktionen nicht eingeht.

Beim Kochen mit Salzsäure lieferten alle bisher dargestellten Derivate des „Gelb 4“ die entsprechenden Phenonaphthocarbazolchinone, mit Ausnahme des in der 8-Stellung sulfonierten Gelbs aus dem Azofarbstoff der 2,8-Naphtholsulfonsäure, das sich als überaus widerstandsfähig erwies und selbst beim anhaltenden Kochen mit konz. Säure kein Carbazolchinon ergab.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen

(16. Mitteilung)

Über Carbazole und Carbazolchinone (Küpenfarbstoffe der α-Naphthochinonreihe)

Von **Hans Th. Bucherer** und **Mosuke Hayashi**

(Eingegangen am 2. November 1931)

A. Theoretischer Teil

Aus den Versuchen von Bucherer und Rauch[1]) geht hervor, daß bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit der 2,1-Naphtholsulfonsäure als Nebenprodukte (neben dem Pheno-2,1-naphthocarbazol und der Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure) die Bisulfitverbindungen des Benzol-azo-β-naphthalins bzw. der Benzol-azo-β-naphthalin-1-sulfonsäure entstehen. Diese Bisulfitverbindungen gehen einerseits unter der Einwirkung von Alkali in Benzol-azo-β-naphthalin bzw. Benzol-azo-β-naphthalin-1-sulfonsäure über, während andererseits die Bisulfitverbindung der Benzol-azo-β-naphthalin-1-sulfonsäure sich durch weiteres Erhitzen mit Bisulfit in die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure umwandeln läßt, so daß man jene Bisulfitanlagerungsprodukte der Azoverbindungen:

$$-N(SO_3Na)-NH-$$ (= Hydrazo-N-sulfonsäuren)

als Zwischenprodukte auf dem Wege zu den Carbazolderivaten ansehen kann. Bekanntlich aber lassen sich derartige Azoverbindungen der Naphthalinreihe auch nach einem älteren

[1]) Dies. Journ. [2] **132**, 227ff. (1931).

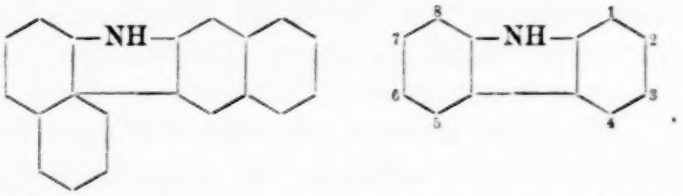
Verfahren[1]) verhältnismäßig leicht aus den entsprechenden Aminen über die Diazoverbindungen erhalten, so daß insbesondere für die Dinaphthocarbazole die Möglichkeit besteht, sie auf dem eben angedeuteten Wege (aus den Aminen über die Diazoverbindungen und die Bisulfitanlagerungsprodukte der Azokörper) darzustellen.

Zu diesem Zwecke versuchten wir zunächst, aus der 2,1-Naphthylaminsulfonsäure zu der entsprechenden Azoverbindung, der 2,2'-Azo-naphthalin-1,1'-disulfonsäure, zu gelangen, stießen allerdings hierbei auf unerwartete Schwierigkeiten, wenngleich es uns schließlich glückte, aus der Azodisulfonsäure eine Dinaphthocarbazol-1-sulfonsäure und schließlich das unsymmetrisch gebaute Dinaphtho-carbazol selbst zu gewinnen. Wir versuchten im Hinblick auf diese wenig befriedigenden Ergebnisse nunmehr, auf anderem Wege zu den eben erwähnten Dinaphthocarbazolen zu gelangen, indem wir die 2,1-Naphtholsulfonsäure mit der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure mit Hilfe von Bisulfit kondensierten. Diese Synthese vollzog sich wesentlich glatter, so daß sowohl die Dinaphthocarbazol-1-sulfonsäure, als auch das Dinaphthocarbazol selbst in befriedigenden Ausbeuten gewonnen werden konnten.

Bei dieser Synthese hätte man erwarten können, daß aus dem symmetrisch gebauten primären Kondensationsprodukt (aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure) schließlich ein symmetrisches 2,3-Dinaphthocarbazol entstehen würde. Es macht sich aber bei dieser Carbazolsynthese eine ähnliche Erscheinung bemerkbar, wie sie bereits Bucherer und Sonnenburg[2]) bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit der 2,1-Naphtholsulfonsäure feststellen konnten, indem nämlich bei der Carbazolbildung oder, wie das Auftreten der Bisulfitverbindung des Benzolazo-β-naphthalins beweist, schon bei der Entstehung der entsprechenden Hydrazo-N-sulfonsäure eine Abspaltung der Sulfogruppe in 1-Stellung eintritt, die bei der Kondensation der 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin allerdings nur teilweise sich vollzieht, so daß immerhin die reichliche Entstehung der Pheno-2,3-

[1]) D.R.P. 78225 (M. Lange); Frdl. 4, 1016.
[2]) Dies. Journ. [2] 81, 28ff. (1910).

naphthocarbazol-1-sulfonsäure möglich ist, während im vorliegenden Falle, bei der Kondensation der 2,1-Naphthol-sulfonsäure mit der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure, die eine der beiden Sulfogruppen (und zwar, wie wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen ist, auch hier wohl wieder die Sulfogruppe der 2,1-Naphtholsulfonsäure) vollkommen abgespalten wird, eine Voraussetzung für die Entstehung des unsymmetrischen Dinaphthocarbazols, das nach neuerer Bezeichnung als 2,3,5,6-Dibenzocarbazol anzusprechen ist, gemäß der untenstehenden Bezifferung für das einfachste Carbazol:



Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß bei der Kondensation von Orange II mit der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure und Bisulfit (vgl. unten) in dem entstehenden Gelb XI die Sulfogruppe der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure erhalten bleibt, da dieses Gelb gemäß unserer Analyse drei Sulfogruppen enthält, die allerdings bei der Überführung in das Carbazolchinon (durch Erhitzen mit 25 prozent. Salzsäure) sämtlich durch Hydrolyse abgespalten werden, so daß unmittelbar der entsulfonierte Chinonfarbstoff entsteht.

Wie ferner nämlich aus der Veröffentlichung von Bucherer und Rauch[1]) hervorgeht, lassen sich aus β-Naphthol-azofarbstoffen durch Kondensation mit Arylhydrazinen in Gegenwart von Bisulfit gelbe Zwischenprodukte erzeugen, die durch Erhitzen mit Mineralsäuren in Carbazolchinone übergeführt werden können, ein Vorgang, der, wie aus einer weiteren Veröffentlichung von Bucherer und Hanusch[2]) hervorgeht, auf einer Umlagerung (d. h. Wanderung bestimmter Gruppen vom Stickstoff in den Kern) mit nachfolgender Hydrolyse beruht. Die Reaktion ist, wie gleichfalls inzwischen festgestellt wurde, einer allgemeineren Anwendung fähig, so daß mit der oben angedeuteten Synthese ein verhältnismäßig einfacher Weg zur

[1]) A. a. O., S. 239.
[2]) Dies. Journ. [2] 132, 278 (1931).

Herstellung von Küpenfarbstoffen für Wolle gegeben ist, die durch gute Echtheitseigenschaften ausgezeichnet sind. Dabei hängt der Farbenton, wie zu erwarten, in weitgehendem Maße von der Natur des aromatischen Hydrazins ab, indem schon die Einführung von Methylgruppen genügt, um eine starke Verschiebung des Farbentons von dem Gelb des einfachsten Naphthocarbazolchinons (aus Orange II und Phenylhydrazin) nach Rot herbeizuführen.

Eine Schwierigkeit bei diesen Carbazolchinonsynthesen ergibt sich nun insofern, als einerseits gewisse Arylhydrazine in dem bisulfitischen Reaktionsgemisch schwer löslich sind und infolgedessen träger reagieren, während andere Arylhydrazine, wie Bucherer und Schmidt[1]) zeigten, durch Bisulfit, analog den entsprechenden primären Aminen, unter Abspaltung von Hydrazin in die bekannten Schweflig-Säure-Ester übergeführt werden, wobei dann noch weitere sekundäre Reaktionen zu erwarten sind, die unter anderem zur Bildung von Diarylhydrazinen (Hydrazoverbindungen) usw. führen.

Diese Schwierigkeiten lassen sich nun vermeiden, wenn man statt der schwer löslichen Arylhydrazinbasen die entsprechenden Sulfonsäuren (eventuell auch Carbonsäuren) verwendet und dabei, gemäß den durch die früheren Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen, derartige Sulfonsäuren auswählt, in denen, durch die Stellung ihrer Sulfogruppe zur Hydrazinogruppe, diese letztere vor der Abspaltung durch Sulfit (unter Schweflig-Säure-Esterbildung) geschützt ist. Dies gilt bekanntlich für α-substituierte Amine und Hydrazine, die in 2- oder 3-Stellung sulfoniert sind, und für die β-substituierten Amine und Hydrazine, die eine Sulfogruppe in der 4-Stellung enthalten.

Unter Berücksichtigung der vorstehend verzeichneten Tatsachen bietet es keine Schwierigkeiten, die im bisulfitischen Reaktionsmedium löslichen Arylhydrazinsulfonsäuren mit Orange II und Bisulfit zu den gelben Zwischenprodukten zu kondensieren, ohne daß eine Abspaltung der Hydrazinogruppe stattfindet. Man erhält auf diese Weise und durch weitere Einwirkung von Mineralsäuren auf ihre gelben Zwischen-

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 369 ff. (1909).

produkte zunächst Carbazolchinonsulfonsäuren, die als solche natürlich infolge ihrer Löslichkeit nicht die Echtheitseigenschaften aufweisen, wie sie von Küpenfarbstoffen gefordert werden müssen. Es bedarf daher als Abschluß der Farbstoffsynthese noch einer Abspaltung der Sulfogruppen, die entweder durch einfache Hydrolyse beim Erhitzen auf höhere Temperatur herbeigeführt werden kann (vgl. oben), oder in Fällen, in denen diese Operation nicht glatt verläuft, wie insbesondere bei vielen β-Sulfonsäuren, mit Hilfe von Natriumamalgam.

Bei der Kondensation der 2-Naphthylhydrazin-4,8-disulfonsäure mit Orange II und Bisulfit verläuft die Synthese in normaler Weise. Bei der Überführung des dabei erhaltenen „Gelb XIII" in das entsprechende Carbazolchinon bleibt nur die eine der beiden Sulfogruppen der genannten Disulfonsäure am Naphthalinkern haften, während die andere abgespalten wird (und zwar ist dies vermutlich die Sulfogruppe in 8-Stellung, die auch nach den Erfahrungen von Bucherer und Hanusch[1]) bei der Carbazolchinonbildung mittels der 2-Naphthylhydrazin-8-mono-sulfonsäure der Hydrolyse unterliegt). Da die Sulfogruppe in 4-Stellung sich unter den gleichen Bedingungen als vollkommen beständig erweist, so bedienten wir uns zu ihrer Entfernung des Natriumamalgams.

Weitere Synthesen von Küpenfarbstoffen bezogen sich auf die Carbazolchinone aus Azofarbstoffen des 2,7-Dioxynaphthalins und seines Monomethyläthers.

B. Experimenteller Teil

I. 2,2′-Azonaphthalin-1,1′-disulfonsäure

1. Darstellung der 2,2′-Azonaphthalin-1,1′-disulfonsäure (vgl. D.R.P. 78225)

88 g 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (97,1 prozent.) wurden in 15 ccm einer 2 prozent. Sodalösung gelöst, und mit 140 ccm einer 20 prozent. Natriumnitritlösung versetzt. Dieses Gemisch ließen wir unter gutem Umrühren in 250 ccm einer durch Eis gekühlten etwa 25 prozent. Salzsäure in dünnem Strahle einlaufen, worauf sich nach kurzer Zeit die Diazo-

[1]) A. a. O., S. 282.

verbindung als schwach gelbfarbige Krystallmasse abschied. Nach einigen Stunden neutralisierten wir das Reaktionsgemisch durch Zusatz von Soda und ließen alsdann eine Lösung von 100 g neutralem Natriumsulfit in 300 ccm Wasser einlaufen. Nach dem Stehen über Nacht erwärmten wir bis ungefähr 60° C, und versetzten mit Kochsalz. Beim Abkühlen schied sich eine braungelbe Krystallmasse ab, die abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen wurde. Wir erhielten 75 g = 80,5% der Theorie an rohem Natriumsalz der 2,2′-Azonaphthalin-1,1′-disulfonsäure. Das Salz wurde in heißem Wasser gelöst, heiß ein schwer löslicher, fast farbloser Körper abfiltriert und dann durch Zusatz von Kochsalz das Na-Salz wieder ausgefällt. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol konnte es nicht vollkommen rein erhalten werden, es bildete gelbe, glänzende Krystallnadelbüschel.

3,898 mg, 0,0926 g, 0,0979 g, 0,0946 g, 0,1081 g Subst.: 0,238, 6,870, 7,164, 6,772, 7,704 ccm (20,5, 21, 25, 26, 26°, 756, 718, 710, 710, 709 mm). — 21,700 mg Subst.: 25,160 mg $BaSO_4$.

$C_{20}H_{12}O_6N_2S_2Na_2$	Ber. N 5,76		S 13,19
	Gef. „ 7,06, 8,14, 7,83, 7,64, 7,59		„ 15,89

Der Stickstoff- und Schwefelgehalt weichen somit nicht unerheblich von den theoretisch berechneten Werten ab.

Der Körper ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe; läßt man einige Stunden stehen, so ändert die Lösung ihren Farbton und wird dunkler.

2. Einwirkung von Salzsäure auf 2,2′-Azonaphthalin-1,1′-disulfonsäure (unrein)

15 g Na-Salz der 2,2′-Azonaphthalin-1,1′-disulfonsäure wurden in 115 ccm heißem Wasser gelöst, mit 35 ccm konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter stetem Umrühren 1 Stunde erhitzt. Darauf wurde heiß von einem klebrigen dunkelroten Körper (4,2 g) dekantiert, der nur teilweise in Alkali, dagegen in Wasser und salzsäurehaltigem Wasser fast nicht löslich ist. Offenbar handelt es sich um ein Gemisch, das noch der näheren Untersuchung harrt. Aus der dekantierten Lösung schied sich beim Abkühlen ein fast farbloser Körper ab, der, abgesaugt (1 g) und

aus Wasser umkrystallisiert, bei 122° schmolz und auch durch den Mischschmelzpunkt als β-Naphthol erkannt wurde.

3. Einwirkung von Hydrosulfit in Eisessiglösung[1]) auf 2,2′-Azonaphthalin-1,1′-disulfonsäure (unreines Na-Salz)

5 g Natriumsalz wurden mit 50 ccm Eisessig am Rückflußkühler erwärmt, bis Lösung eintrat, mit 5 g Hydrosulfit versetzt und gekocht. Da die rotgelbe Farbe der Lösung auch nach $^1/_2$stündigem Erhitzen nicht verschwand, wurden noch 3 g Natriumhydrosulfit zugesetzt. Nach weiterem halbstündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser versetzt, ohne daß ein Niederschlag ausfiel, auch nicht als mit Sodalösung fast neutralisiert wurde. Als nunmehr mit 50 ccm konz. Salzsäure 5 Minuten gekocht wurde, konnte Naphthalin am Geruch erkannt werden. Ein braungelber Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen (1,2 g). Nach dem Lösen in Alkohol und Abtrennen des Schwefels wurde in geringer Menge eine Substanz vom Schmelzpunkt 280—290° gewonnen.

Durch Neutralisieren von Filtrat und Waschwasser (vgl. oben) mit Ammoniak erhielten wir einen Körper vom Schmelzpunkt etwa 120° (1 g), der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose feine, glänzende Kryställchen bildete, bei 124° schmolz und sich durch den Mischschmelzpunkt als reines β-Naphthylhydrazin erwies. Das Acetylderivat, das durch Acetylieren mit Eisessiganhydrid gewonnen wurde, schmolz bei 168° und das Benzylidenderivat bei 194°. Auch dieses Verhalten deckt sich mit dem des β-Naphthylhydrazins.[2])

4. Einwirkung von Bisulfit auf 2,2′-Azonaphthalin-1,1′-disulfonsäure (unrein)

10 g Na-Salz wurden mit 50 ccm Bisulfitlösung von 38° Bé am Rückflußkühler gekocht. Die Disulfonsäure ging mit schwach gelber Farbe in Lösung; änderte aber allmählich ihren Ton, indem sie nach ungefähr 25 Stunden dunkelgrün fluoreszierte.

---

[1]) Vgl. Bucherer u. A. Heller, Diss. Techn. Hochsch. München 1926.

[2]) Beilstein, 3. Aufl. IV, S. 928; Chem. Zentralbl. II 1903, S. 427.

Nach 33stündigem Erhitzen schied sich in der Kälte kein Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der schwefligen Säure erhitzt, wobei der Geruch des Naphthalins deutlich erkennbar war. Nach dem Erkalten und Abnutschen des entstandenen Niederschlags erhitzten wir die Mutterlauge auf dem Wasserbade, bis beim Abkühlen kein Niederschlag mehr zu gewinnen war. Durch Behandeln des Gesamtniederschlages mit Sodalösung wurde zunächst ein schwerer löslicher Anteil isoliert, der aus Wasser in schwach graugelben Nädelchen krystallisiert: Ausbeute 0,35—0,7 g.

3,670 mg Subst.: 0,1225 ccm N (23°, 708 mm). — 0,1122 g Subst.: 0,0206 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{12}O_3NSNa$	Ber. N	3,80	Na	6,23
	Gef. „	3,59	„	5,95

Das Na-Salz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure löst sich ziemlich schwer in Wasser mit schwach veilchenblauer Fluorescenz und sehr schwer in Alkohol. Es läßt sich selbst aus sehr verdünnter Lösung durch wenig Alkali- oder Sodalösung ausfällen und löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schwach grüner Niederschlag aus. Das Carbazol besitzt ein sehr geringes Kupplungsvermögen. Es wurde mit etwas Natriumacetat in Wasser heiß gelöst, mit Salzsäure bis zur ausgesprochen kongosauren Reaktion, darauf mit Diazosulfanilsäure versetzt und unter ständigem Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Allmählich färbt sich die Lösung rot, obwohl fast keine Schwefelsäure in ihr nachgewiesen werden kann.

Es gelang bisher nicht, aus den Mutterlaugen einheitliche Produkte zu gewinnen. Auch Abänderung der Reaktionsbedingungen bei der Einwirkung des Sulfits führte nicht zu besseren Ausbeuten an der Carbazolmonosulfonsäure.

5. Darstellung des 2,3,5,6-Dibenzocarbazols

0,7 g Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure wurden in 300 ccm Wasser suspendiert, mit 100 ccm 98 prozent. Alkohol versetzt und unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit 50 g 4 prozent. Natriumamalgam in kleinen Mengen versetzt.

Nach 5 stündigem Erhitzen wurde der Niederschlag (0,5 g) heiß abgesaugt; er schmolz roh bei 288—292°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol wurde das Carbazol in analysenreinem Zustande in fast farblosen langen Nädelchen gewonnen.

0,1174 g Subst.: 5,644 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{20}H_{13}N$ Ber. N 5,24 Gef. N 5,26

Es schmilzt bei 295—296° und löst sich leicht in Aceton, wenig in Benzol, schwer in Alkohol, mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure.

II. Kondensation von 2-Oxynaphthalin-1-sulfonsäure mit 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure

1. Darstellung der 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure

99 g 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (97,1 prozent.) wurden in 1000 ccm Wasser suspendiert und durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht. Nach dem Filtrieren wurden 35 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. In 300 ccm einer eiskalten konz. Salzsäure ließen wir die gelöste 2,1-Säure unter kräftigem Rühren in dünnem Strahle einfließen. Hierauf wurde so lange gerührt, bis keine 2,1-Säure mehr nachweisbar war. Nach 3 Stunden wurde der Diazonaphthalinsulfonsäure, die sich zu einem großen Teil ausgeschieden hatte, eine kalte Lösung von 200 g Zinnchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure in dünnem Strahle hinzugesetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen; die Ausbeute betrug 96 g (93,5% der Theorie). Beim Kochen mit 20prozent. Salzsäure entstand β-Naphthylhydrazin vom Schmelzpunkt 124°.

2. Darstellung der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure

23 g 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure wurden in 125 ccm Wasser suspendiert, mit Soda neutralisiert, mit 25 g Natriumsalz der technischen 2-Oxynaphthalin-1-sulfonsäure (etwa 86prozent.) und 125 ccm Bisulfitlösung von 38° Bé versetzt und 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich kein Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde bis

zur sauren Reaktion auf Kongopapier mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr nachweisen ließ. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, aus heißem Wasser und sehr wenig Alkali umkrystallisiert und dadurch in glänzenden Krystallnädelchen (6,5 g) gewonnen.

0,0957 g Subst.: 3,450 ccm N (22°, 712 mm). — 0,1895 g Subst.: 0,0355 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{12}O_3NSNa$ Ber. N 3,80 Na 6,23 Gef. N 3,91 Na 6,07

Das Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure wurde, wie schon auf Seite 309 ff. beschrieben, mit Natriumamalgam behandelt. Die erhaltene Ausscheidung (95% der Theorie) schmolz bei 294—296° und nach dem Umkrystallisieren bei 295—296°. Eine Mischprobe mit dem aus der 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure erhaltenen 2,3,5,6-Dibenzocarbazol ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

III. Kondensation von Orange II mit 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure und Bisulfit

1. Darstellung der 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure

212 g eines 65,7prozent. Mononatriumsalzes der 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure wurden in 500 ccm Wasser suspendiert, durch etwa 70 ccm 30prozent. Natronlauge in Lösung gebracht, die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert und in Eiswasser gekühlt. Nach Zugabe von 40 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser ließen wir die Lösung in dünnem Strahle unter ständigem Umrühren in 200 ccm eisgekühlte konzentrierte Salzsäure langsam einlaufen. Nach einigen Stunden versetzten wir die durch Eis kalt gehaltene Diazolösung unter Umrühren mit einer gleichfalls durch Eis abgekühlten Lösung von 240 g Zinnchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure. Nach 12stündigem Stehen wurde die reichlich abgeschiedene 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure abgesaugt, mit Kochsalzlösung ausgewaschen, wieder in heißem Wasser gelöst und aus dieser Lösung mit konz. Salzsäure gefällt; Rohausbeute 127 g (93% der Theorie). Durch Umkrystallisieren aus reinem oder alkoholhaltigem Wasser erhält man die Säure in farblosen kleinen

Krystallen, die leicht löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol sind.

2. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb X)

10 g Orange II wurden mit 50 ccm Bisulfitlösung (38° Bé) und 10 g 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure unter Zusatz von 40 ccm Wasser und etwas Soda, bis zur Beendigung der Kondensation im Wasserbade erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde durch Entnahme von kleinen Proben, deren Aufgüsse miteinander verglichen wurden, verfolgt. Im Gegensatz zu den Synthesen mittels Phenylhydrazins[1]) war es im vorliegenden Falle nicht möglich, mit Hilfe von Natronlauge festzustellen, ob die Reaktion beendet war oder nicht, weil das gelbe Kondensationsprodukt mit Alkali gleichfalls nach hellrot umschlägt. Wir prüften daher auf Anwesenheit von 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure, indem wir eine Probe der Reaktionslösung mit Phenanthrachinon und Eisessig erhitzten. War noch 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure anwesend, so ließ ein Vergleich mit einem daneben angestellten blinden Versuch eine deutliche Vertiefung des Farbtons erkennen. Gegen das Ende der Reaktion erstarrte das Ganze, namentlich beim Erkalten, zu einem gelben Krystallkuchen. Nach 20—25 stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Der Niederschlag wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen; Ausbeute 18 g (79% der Theorie). Aus der Mutterlauge konnte durch Aussalzen weiteres Gelb X erhalten werden; Gesamtausbeute 22 g (96,5% der Theorie). Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser wurde der Körper analysenrein erhalten.

0,1004 g Subst.: 6,282 ccm N (20°, 718 mm). — 0,2244 g Subst.: 0,0775 g Na_2SO_4.

$C_{26}H_{18}O_{12}N_4S_4Na_4$	Ber. N 7,02	Na 11,52
	Gef. „ 6,89	„ 11,18

Der gelbe Körper krystallisiert in gelben Nädelchen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Gegen Hydrosulfit ist das Gelb X ziemlich beständig; in verdünntem

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **103**, 337 (1925).

Ammoniak gelöst und mit Hydrosulfit erhitzt, bleibt es, im Gegensatz zu Orange II, unverändert.

3. Darstellung des roten Hydrazinofarbstoffes (Rot X) aus dem gelben Kondensationsprodukt (Gelb X) mittels Alkali

15 g Gelb X wurden heiß in 40 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm 30 prozent. Natronlauge $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot, nach kurzer Zeit änderte sich der Farbton nach dunkelgrün, dunkelblau und dunkelrotbraun, um dann wieder dunkelrot zu werden. Nach Zusatz von Kochsalz wurde das Reaktionsgemisch gekühlt, das ausgefallene Rot X abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Aus alkoholhaltigem Wasser wurde der Körper nach mehrmaligem Umkrystallisieren in feinen, analysenreinen, dunkelrot glänzenden Nädelchen gewonnen.

0,1205 g Subst.: 8,925 ccm N (24°, 710 mm).

$C_{26}H_{17}O_9N_4S_3Na_3$ Ber. N 8,07 Gef. N 7,95

4. Überführung des Hydrazinoazofarbstoffes (Rot X) in den Disazofarbstoff in alkalischer Lösung mittels Luftsauerstoffes

10 g des roten Hydrazinoazofarbstoffes wurden in einer Porzellanschale mit 200 ccm $^1/_2$ prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Durch mehrmalige Zugabe von Wasser wurde die Lösung auf ungefähr gleicher Konzentration gehalten. Nach 10—15 Stunden war kein Rot X mehr feststellbar. Durch Aussalzen konnte das Oxydationsprodukt abgeschieden werden. Zur Reinigung wurde es in heißem Wasser gelöst, filtriert und nach Zugabe von Alkohol beim Abkühlen in feinen, glänzenden, dunkelbraunen Nädelchen erhalten.

0,0915 g Subst.: 6,800 ccm N (24°, 710 mm). — 0,1537 g Subst.: 0,0465 g Na_2SO_4.

$C_{26}H_{15}O_9N_4S_3Na_3$	Ber. N 8,09	Na 9,97
	Gef. „ 7,98	„ 9,80

Der Disazofarbstoff löst sich leicht in Wasser und ist fast unlöslich in stärkerem Alkali. Gibt man zu seiner schwach alkalischen Lösung Hydrosulfit, so erfolgt in der Kälte schon die Reduktion zum roten Hydrazinoazofarbstoff.

5. Einwirkung von Salzsäure auf Gelb X

10 g Gelb X wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade 1 Stunde erhitzt. Zuerst färbte sich das Gemisch rot, aber schon nach kurzer Zeit lieferte es einen rotbraunen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Abkühlen abgesaugt wurde (4,4 g). Er krystallisierte aus der Natronlaugelösung in dunkelroten, langen Nadeln aus. Das analysenreine Natriumsalz wurde durch Krystallisation aus Wasser in Form von gelben, kleinen Nädelchen gewonnen.

0,0948 g Subst.: 2,842 ccm N (23°, 709 mm). — 20,865 mg Subst.: 12,455 mg $BaSO_4$. — 0,1863 g Subst.: 0,0335 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{10}O_5NSNa$	Ber. N 3,51	S 8,03	Na 5,76
	Gef. „ 3,23	„ 8,20	„ 5,82

Das Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinonmonosulfonsäure löst sich in Wasser ziemlich schwer mit gelbroter Farbe, in Soda ist es sehr schwer, in schwach alkalischem Alkohol leicht mit tief dunkelroter, in Ammoniak mit roter Farbe löslich. Versetzt man die alkalische oder ammoniakalische Lösung mit Hydrosulfit, so schlägt die Farbe von rot nach hellgelb um; durch Oxydation erhält man die rote Lösung zurück. In konz. Schwefelsäure löst sich das Chinon mit violetter Farbe.

6. Darstellung des 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinons

2 g Na-Salz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinonmonosulfonsäure wurden in 100 ccm $^1/_2$ prozent. Natronlauge und 100 ccm Alkohol gelöst und unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure in der Kälte allmählich mit 80 g 4 prozent. Natriumamalgam versetzt. Nach vollendeter Einwirkung wurde das Reaktionsgemisch vom Quecksilber getrennt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wurde abgesaugt und mit Natronlauge und Wasser ausgewaschen. Aus der Mutterlauge konnte mittels Na-Amalgam noch weiteres 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon erhalten werden; Gesamtausbeute 1,2 g (= 80,5 % d. Th.). 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon wurde in Alkohol unter Zusatz von wenig Natronlauge gelöst und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Das Chinon krystallisiert in langen, violett-orange farbigen Nadeln. Es wurde abgesaugt, mit Wasser

ausgewaschen und dadurch als rotes krystallinisches Pulver gewonnen. Aus Pyridin konnte 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon in kleinen, glänzenden, säulenförmigen, roten Nädelchen erhalten werden.

0,1205 g Subst.: 5,520 ccm N (23°, 709 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N$ Ber. N 4,72 Gef. N 4,93

Das Chinon schmilzt bei 377—378° und ist in fast allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, außer in alkalihaltigem Alkohol[1]); in konz. Schwefelsäure löst es sich mit tief blauer Farbe. Ein Präparat, das wir der I. G. Farbenindustrie verdanken, und das unmittelbar aus Orange II und β-Naphthylhydrazin erhalten worden war, schmolz (einmal aus Pyridin umkrystallisiert) bei 377—378° und konnte durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit unserer Verbindung erwiesen werden.

IV. Kondensation von Orange II mit 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure und Bisulfit

1. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb XI)

8 g 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure wurden in 50 ccm Wasser suspendiert, bis zur Lösung mit Soda versetzt und mit 10 g Orange II und 50 ccm Bisulfit auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion ließ sich durch Proben genau verfolgen. Der Prozeß ist erst dann beendet, wenn eine Probe des Reaktionsgemisches, auf Filtrierpapier gebracht und mit konz. Natronlauge betupft, die gelbe Farbe kaum merklich verändert. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene gelbbraune Niederschlag abgenutscht, mit Kochsalzlösung ausgewaschen, zur Reinigung in heißem Wasser gelöst, heiß filtriert (unlöslicher Rückstand etwa 1,0 g), durch Aussalzen wieder ausgefällt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen; Ausbeute 10 g. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser wurde der Farbstoff analysenrein als ein gelbes krystallinisches, in Wasser sehr leicht, in Alkohol dagegen schwer lösliches Pulver erhalten.

[1]) Vgl. Chem. Zentralbl. 1927, II, 337; E.P. 264530).

0,1037 g Subst.: 7,458 ccm N (20°, 718 mm). — 0,1740 g Subst.: 0,0545 g Na_2SO_4.

$C_{26}H_{19}O_9N_4S_2Na_3$	Ber. N 8,05	Na 9,91
	Gef. „ 7,92	„ 10,14

2. Rot XI aus Gelb XI

Gelb XI wurde heiß in Wasser gelöst und mit Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt, bis Tüpfelproben die Anwesenheit von Gelb XI nicht mehr anzeigten. Das abgeschiedene Rot XI war in Wasser schwerer löslich als der entsprechende Hydrazinofarbstoff der 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure.

3. Darstellung des Disazofarbstoffes aus Rot XI

Rot XI wurde in einer Porzellanschale in heißem Wasser und wenig Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Hydrazinoazoverbindung verschwunden war. Durch Aussalzen wurde der dunkelbraune Disazokörper abgeschieden.

4. Einwirkung von Salzsäure auf Gelb XI

10 g Gelb XI wurden mit 25 prozent. Salzsäure am Rückflußkühler ungefähr 5 Stunden gekocht. Die gelbe Farbe schlug bald nach Rot um, während gleichzeitig schweflige Säure abgespalten wurde. Schließlich wurde der entstandene bräunliche Niederschlag (3,5 g) abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Nach der Behandlung mit heißem Alkohol wurde der Rückstand aus Pyridin umkrystallisiert. Wir erhielten eine ziemlich geringe Menge kleiner roter Nädelchen vom Schmp. 377—378°, die sich durch ihren Mischschmelzpunkt als reines 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon erwiesen.

V. Kondensation des Monoazofarbstoffs aus Sulfanilsäure (diazot.) + 2,7-Dioxynaphthalin mit Phenylhydrazin und Bisulfit

1. Darstellung des Azofarbstoffs[2])

38,1 g eines 91 prozent. 2,7-Dioxynaphthalins wurden in 16 g NaOH und 200 ccm Wasser gelöst und darauf 50 g sulfanilsaures Natron in üblicher Weise diazotiert. Nach Ablauf von 2 Stunden ließen wir die Diazosulfanilsäure unter Umrühren in die mit Eis abgekühlte Naphthollösung einlaufen.

[2]) Vgl. Dinglers Polytechn. Journ. **264**, 238 (1887).

Die Reaktion soll bis zum Schluß alkalisch sein. Nach ungefähr 2 Stunden war eine vollkommene Abscheidung des Farbstoffs eingetreten. Die aus dunkelrotfarbigen Nadeln bestehende Krystallmasse wurde abgenutscht und mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen; Ausbeute 75 g. Wir reinigten den Farbstoff durch Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser und erhielten ihn dadurch in Form dunkelroter Nädelchen.

0,0972 g Subst.: 6,537 ccm N (20°, 717 mm). — 0,2814 g Subst.: 0,0540 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{11}O_5N_2SNa$	Ber. N 7,65	Na 6,28
	Gef. „ 7,39	„ 6,21

Der Farbstoff löst sich sehr leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol.

2. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb XII)

13 g Phenylhydrazin wurden mit 20 g Na-Salz des Farbstoffs aus Sulfanilsäure und 2,7-Dioxynaphthalin, 100 ccm Wasser und 200 ccm Bisulfitlösung in üblicher Weise kondensiert. Nach ungefähr 5 stündigem Erhitzen war die Reaktion vollständig; Ausbeute 30 g. Um festzustellen, ob noch unverändertes Ausgangsmaterial in dem abgeschiedenen Reaktionsprodukt enthalten war, wurden 3 g desselben mit 1,2 g Phenylhydrazin, 70 ccm Bisulfit und 30 ccm Wasser nochmals 10 Stunden gekocht, aber ohne daß eine Änderung dieses Körpers zu bemerken war. Durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Aussalzen erhielten wir den Farbstoff in Form eines hellgrünen Pulvers, das nach nochmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol-haltigem Wasser und Trocknen bei 120° analysiert wurde.

0,0820 g Subst.: 7,250 ccm N (21°, 710 mm). — 0,1560 g Subst.: 0,0375 g Na_2SO_4.

$C_{22}H_{18}O_7N_4S_2Na_2$	Ber. N 10,00	Na 8,21
	Gef. „ 9,59	„ 7,80

Das Gelb XII krystallisiert aus Alkohol–Wasser in hellgelben Büscheln feiner Nadeln und löst sich sehr leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol. Er ist ziemlich empfindlich gegen Sonnenschein und etwas hygroskopisch.

Das Gelb XII wurde mit 10 Teilen 10 prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Schließlich färbte sich die Lösung tief dunkelrot. Beim Erkalten blieb der Hydra-

zinoazofarbstoff in Lösung. Durch Zusatz von Natriumbicarbonat stumpften wir das Ätznatron ab und erhielten den Farbstoff in Form einer klebrigen Masse. Wir lösten diese in wenig Natronlauge-haltigem Wasser und oxydierten in bekannter Weise an der Luft. Durch Aussalzen erhielten wir wenig Niederschlag, durch Zusatz von Natriumbicarbonat dagegen konnte der Disazofarbstoff in Form eines klebrigen Harzes restlos abgeschieden werden, das beim Stehen krystallinisch erstarrte.

3. Oxy-carbazol-chinon aus Gelb XII und Salzsäure

10 g Gelb XII wurden mit 100 ccm 25 prozent. Salzsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der entstandene, schmutzig dunkelgrün gefärbte Bodensatz wurde mit Ammoniak ausgekocht, der Rückstand filtriert, in Alkali gelöst und sodann, nach dem Verdampfen eines Teiles des Wassers, der abgeschiedene schwarze amorphe Niederschlag durch Filtrieren entfernt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure neutralisiert, der ausgefallene Niederschlag mehrere Male aus Pyridin–Alkohol umkrystallisiert und dadurch in feinen rotgelben Nädelchen erhalten, die sich bald beim Aufbewahren schön hellrot färbten.

0,0896 g Subst.: 4,480 ccm N (22°, 713 mm).

$C_{16}H_9O_3N$ Ber. N 5,33 Gef. N 5,43

Der Farbstoff schmilzt (nicht deutlich) über 370°, löst sich leicht in Alkali mit schwach grüner Fluorescenz und roter Farbe und läßt sich in dieser oder in ammoniakalischer Lösung mit Hydrosulfit zu einer hellgelben Küpe reduzieren. Er löst sich leicht in Pyridin, schwer in Alkohol und sehr schwer in Benzol oder Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit dunkelvioletter Farbe, die beim Stehen in ein dunkelgrünstichiges Blau übergeht.

VI. Kondensation des Azofarbstoffs aus Sulfanilsäure und dem Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphthalins mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit

1. Darstellung des Monomethyläthers des Dioxynaphthalins

In Anlehnung an die bekannte Vorschrift [1]) wurden 80 g eines 91 prozent. 2,7-Dioxynaphthalins in 30 g Natriumhydroxyd

[1]) Vgl. H. Bünzly u. H. Decker, Ber. 38, 3272 (1905).

und 800 ccm Wasser gelöst und dann, unter Fernhaltung der Luft und stetigem Schütteln, 70 g Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach mehrtägigem Stehen erhielten wir 40 g 2-Oxy-7-methoxynaphthalin (Schmp. 113—114°) und 6 g 2,7-Dimethoxynaphthalin (Schmp. 140°).

2. Darstellung des Monoazofarbstoffs

Sie erfolgte in analoger Weise wie auf S. 316 f. beschrieben. Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser gereinigt und dadurch in dunkelroten Nädelchen gewonnen.

0,0959 g Subst.: 6,724 ccm N (22°, 718 mm) — 0,1550 g Subst.: 0,0275 Na_2SO_4.

$C_{17}H_{13}O_5N_2SNa$	Ber. N	7,37	Na	6,05
	Gef. „	7,66	„	5,75

Der Farbstoff löst sich in Wasser sehr leicht und in Alkohol schwer.

3. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb XIII)

20 g Na-Salz des Azofarbstoffs wurden in 150 ccm Wasser und 200 ccm Bisulfit gelöst und mit 6,5 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt; nach etwa 5—10 Stunden war die Kondensation beendet. Der entstandene Niederschlag war in Alkohol nur wenig und auch in Wasser nicht leicht löslich; bei schnellem Abkühlen schied er sich in schleimiger Form aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser erhielten wir feine gelbe Nädelchen.

0,1083 g Subst.: 9,695 ccm N (20°, 712 mm). — 0,1620 g Subst.: 0,0395 g Na_2SO_4.

$C_{23}H_{20}O_7N_4S_2Na_2$	Ber. N	9,76	Na	8,01
	Gef. „	9,77	„	7,90

Auch das Gelb XIII ist ziemlich empfindlich gegen Sonnenschein.

4. Darstellung des Hydrazinofarbstoffes aus Gelb XIII und Überführung desselben in den Disazofarbstoff

Wir lösten 10 g Gelb XIII in 80 ccm Wasser und 40 ccm 30 prozent. Natronlauge und erhitzten auf dem Wasserbade

$^1/_2$ Stunde; danach war das gelbe Kondensationsprodukt verschwunden. Die Ausscheidung wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Der dunkelrote Farbstoff wurde in einer Porzellanschale mit 1000 ccm Wasser und 5 ccm 10prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers erhitzt, bis kein Hydrazinoazofarbstoff mehr feststellbar war. Durch Aussalzen erhielten wir den Disazofarbstoff, der aus Wasser in rotbraun glänzenden Nädelchen krystallisierte.

0,0708 g Subst.: 7,704 ccm N (26°, 709 mm). — 0,3057 g Subst.: 0,0450 g Na_2SO_4.

$C_{23}H_{17}O_4N_4SNa$	Ber. N 11,97	Na 4,91
	Gef. „ 11,59	„ 4,77

Der Farbstoff löst sich in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol etwas leichter und in konz. Schwefelsäure zuerst mit violettstichigroter Farbe, die aber allmählich blaustichiger und zuletzt dunkelgrün wird.

5. Methoxy-carbazol-chinon aus Gelb XIII und Salzsäure

Durch 8stündiges Kochen von Gelb XIII mit 25prozent. Salzsäure wurde ein schwarzbraungefärbtes Rohprodukt gewonnen, das zu seiner Reinigung zunächst mit Ammoniak behandelt, dann in Alkohol gelöst und vom Ungelösten abfiltriert wurde. Der Alkohol wurde weggedampft und der dunkelrote Rückstand mehrere Male aus Pyridin–Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene reine Farbstoff krystallisiert in feinen, roten Nädelchen und schmilzt bei 299°.

0,1418 g Subst.: 6,955 ccm N (22°, 710 mm).

$C_{17}H_{11}O_3N$	Ber. N 5,05	Gef. N 5,30

Das Chinon löst sich leicht in Pyridin, schwer in Alkohol. Der rote Ton der alkalischen Lösung schlägt bei Zugabe von Hydrosulfit in hellgelb um. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelvioletter Farbe, die aber allmählich blaustichig wird.